TOME 18 N° 4 AVRIL 1957

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

PROPRIÉTÉS THERMOÉLECTRIQUES ET THERMIQUES DES SEMI-CONDUCTEURS [1]

Par A. JOFFE,

Académie des Sciences de l'U. R. S. S.

Les phénomènes thermoélectriques ont été découverts il y a plus de cent ans, par Seebeck en 1821 et par Peltier qui a publié ses observations en 1834. Tous deux ont donné une explication erronée des phénomènes qu'ils ont observés. D'après son mémoire intitulé « Aimantation par différence de température », Seebeck voyait dans la déviation d'une aiguille magnétique placée près d'un thermoélément la preuve d'une aimantation des conducteurs. On peut comprendre pourquoi il défendait son point de vue avec une telle ténacité : il croyait que sa découverte expliquait le magnétisme terrestre par la différence des températures entre l'équateur et le pôle.

La tâche poursuivie par Peltier était de montrer que la loi de Joule n'est applicable que pour les courants forts. C'est pourquoi il expliquait les phénomènes thermiques à la frontière de deux conducteurs par une erreur dans la loi de Joule et non par le développement ou l'absorption de chaleur Q correspondant à la force thermoélectrique d'après la formule $Q = \alpha JT$, qui est devenue la base de toutes les applications des phénomènes thermoélectriques.

L'obstination de Seebeck le conduisit à étudier une grande diversité de conducteurs : des métaux, des alliages, des minéraux, des substances que nous appelons semi-conducteurs. Parmi ces substances se trouvent des composés utilisés 120 ans plus tard par Mme Telkes pour la production d'énergie électrique : ce sont le sulfure de plomb et l'alliage du zinc et de l'antimoine. Nous avons choisi le même couple pendant la guerre pour nos thermobatteries. On peut noter que le rendement de cette pile atteint 3 % — une valeur qui est presque la même que le rendement des moteurs à vapeur à l'époque de Seebeck.

L'amélioration des moteurs augmenta leur rendement jusqu'à 30 %, tandis que l'emploi des métaux pour les thermoéléments abaissa leur rendement jusqu'à 0,3 %. Maintenant la situation est changée grâce à l'utilisation des semi-conducteurs qui augmente le rendement des piles thermoélectriques. L'ordre de grandeur du rendement des thermoéléments aussi bien que le rendement des petites machines à vapeur sont de nouveau comparables et atteignent 8 à 10 %.

On trouve sans difficulté l'expression du rendement maximum d'une batterie thermoélectrique :

$$\eta_{\max} = \frac{T_1 - T_0}{T_1} \frac{\mu - 1}{\mu + \frac{T_0}{T_1}} \tag{1}$$

où

$$\mu = \sqrt{1 + \frac{1}{2}(T_1 + T_0)\frac{\alpha^2 \sigma}{\varkappa}}$$

ainsi que les conditions nécessaires pour l'atteindre.

La seule grandeur qui dépende de la substance est $\alpha^2 \sigma/\varkappa$, que nous désignons par Z.

α est la force thermoélectrique en volts/degrés.

σ la conductibilité électrique en ohm^{-1} cm^{-1}.

$\varkappa$ la conductibilité thermique en watt/degrés.cm.

La valeur de Z pour les métaux ne dépasse pas 1.10^{-4}, tandis que pour les semi-conducteurs, que nous employons maintenant, z est presque $2,5.10^{-3}$.

Pour $T_1 = 600$ °K et $T_0 = 300$ °K, on obtient $\eta = 0,2$ % pour les métaux et $\eta = 8$ % pour les batteries thermoélectriques composées de semi-conducteurs.

Le diagramme 1 représente $\eta_{\max}$ en fonction de Z et de T_1, d'après la formule (1) ; $T_0 = 300$ °K.

[1] Conférence faite à la Société Française de Physique le 12 octobre 1956.

Utilisant la formule de Pissarenko pour la force thermoélectrique

$$\alpha = \frac{K}{\rho}\left[2 + r + \operatorname{Ln}\frac{2(2\pi\, mkT)^{3/2}}{h^3\, n}\right]$$

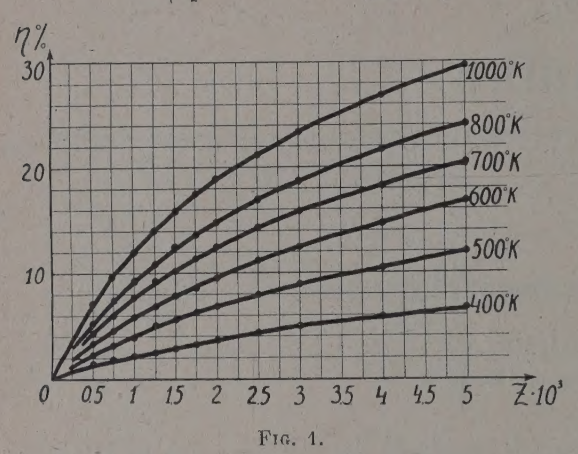


Fig. 1.

(r est l'exposant dans l'expression de la mobilité u des électrons : u proportionnel à T^r), on trouve que le maximum de $\alpha^2\,\sigma$ est atteint pour :

$$\alpha = 2\frac{K}{e} = 172\ \mu\text{V par degré.}$$

C'est aussi la condition de maximum de η si $\varkappa$ ne dépend pas de σ.

En pratique, la conductibilité thermique des semi-conducteurs est composée d'une partie $\varkappa_{ph}$, donnée par le mouvement thermique des phonons dans le réseau cristallin, et d'une autre partie $\varkappa_{el}$, provoquée par les électrons libres. D'après la loi de Wiedmann-Franz

$$\varkappa_{el} = L\sigma.$$

En règle générale, le rendement maximum demande une force thermoélectrique

$$\alpha = 172\left(1 + \frac{\varkappa_{el}}{\varkappa_{ph}}\right)\ \text{microvolts par degrés.}$$

Pour tirer un grand rendement d'une batterie thermoélectrique, il faut choisir des semi-conducteurs avec un grand rapport $\sigma/\varkappa$. Plus précisément, il faut chercher la valeur maximum possible pour le rapport $u/\varkappa_{ph}$.

L'analyse des données pour $\varkappa_{ph}$ montre qu'il est d'autant plus petit que le poids atomique devient plus grand et que la liaison chimique des cristaux devient plus polaire. On le voit sur le diagramme 2.

On peut diminuer $\varkappa_{ph}$ en introduisant dans le semi-conducteur des atomes étrangers. On sait depuis Debye, que la conductibilité thermique peut être représentée par

$$\varkappa_{ph} = 1/3\ c.v.\bar{\lambda}$$

où c est la capacité calorifique d'un centimètre cube, v, la vitesse du son,
et $\bar{\lambda}$ le parcours moyen des phonons.

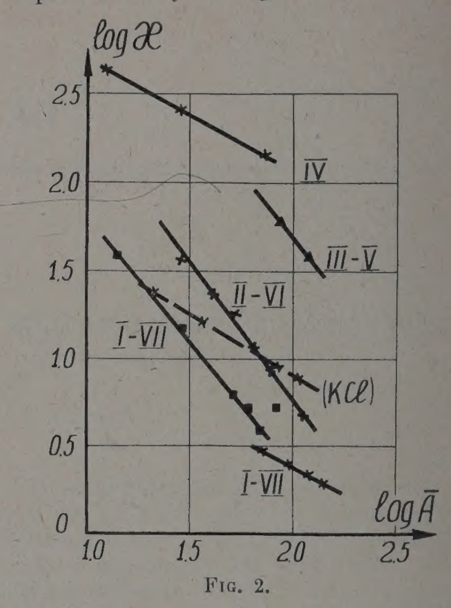


Fig. 2.

Les impuretés représentent un obstacle additionnel pour les ondes ultrasonores (phonons), le parcours moyen diminue et la résistance thermique augmente. La concentration des impuretés peut devenir assez grande dans le cas des solutions solides. En effet, la résistance thermique des solutions solides est parfois plusieurs fois plus grande que pour les substances pures (fig. 3). En même temps, la mobilité des électrons ne change pas beaucoup, ce qui veut dire que le rapport $u/\varkappa_{ph}$ croît.

On peut expliquer la différence entre le mouvement des phonons et des électrons par la différence de la longueur d'onde qui est 10 fois plus grande pour les électrons. L'altération du réseau cristallin produite par une substitution d'un atome à un autre représente un obstacle pour les ondes du mouvement thermique, mais leur influence sur le mouvement des ondes beaucoup plus longues, celles des électrons, est plus faible.

L'influence des impuretés est d'autant plus considérable que le parcours des phonons est grand. En exprimant le parcours des phonons en unités des distances atomiques, on obtient la formule

$$\frac{\varkappa_0}{\varkappa} = 1 + \frac{N}{N_0}\frac{\bar{\lambda}}{a}\frac{S}{a^2} = 1 + \frac{N}{N_0}\,\bar{\lambda}.S$$

où

N est le nombre des atomes de l'impureté,
N_0 le nombre total des atomes,
a la distance interatomique,
S la section efficace des atomes étrangers.

Le sens physique de cette formule est bien illustré par les expériences suivantes :

Le parcours moyen des phonons dans le germanium à la température ordinaire est à peu près 35 distances atomiques. Ce qui veut dire que 3 % des atomes du réseau cristallin diffusent les phonons. Il suffit d'introduire 3 % des atomes de l'impureté pour doubler le nombre des centres qui font diffuser les phonons. En effet, 3 % de silicium doublent la résistivité thermique du germanium.

Dans le cas du tellure de plomb, dans lequel le parcours des phonons ne dépasse pas 4 distances atomiques, il fallait ajouter 20 % de sélénium pour doubler la résistance thermique.

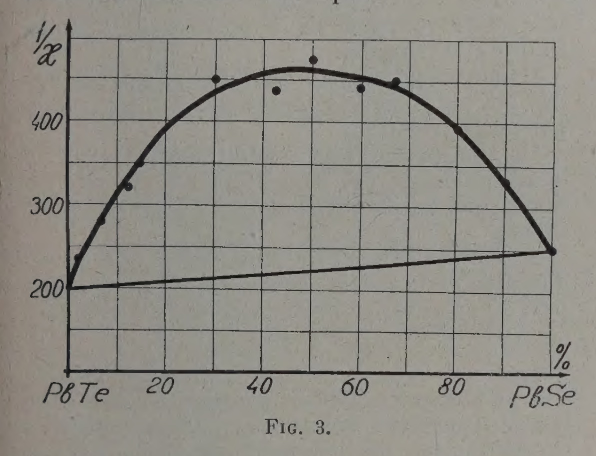


FIG. 3.

L'importance de la section efficace S devient claire quand on compare les impuretés qui se substituent aux atomes du réseau cristallin avec des impuretés intracellulaires. Pour les premières, S a une valeur voisine de l'unité, tandis que dans le second cas S devient plus grand.

Par exemple, pour le sélénium introduit dans l'antimoniure de gallium, $S = 3a^2$ et pour le tellure, $S = 7a^2$.

On voit qu'en effet le volume altéré par un atome étranger est beaucoup plus petit dans le cas des atomes de substitution que pour les atomes intracellulaires.

L'ensemble des expériences nous a amenés à la conclusion que le parcours des phonons est modifié par chaque imperfection du réseau cristallin, même de dimensions atomiques. Il est remarquable qu'une solution solide à 50 % s'approche d'une substance amorphe du point de vue de la conductibilité thermique. Si, d'autre part, la solution se transforme en un composé chimique, la conductibilité augmente brusquement. Représentant la conductibilité en fonction de la concentration à une température donnée, on obtient une image bien détaillée de la structure du réseau cristallin.

J'espère que la méthode de la conductibilité thermique peut être développée comme un moyen très sensible pour l'analyse des imperfections dans les semi-conducteurs et dans tous les corps non métalliques.

Quant à la fraction due aux électrons, $\varkappa_{el}$ dans la conductibilité thermique, on sait que pour les métaux la théorie et l'expérience donnent la relation entre $\varkappa_{el}$ et σ

$$\varkappa_{el} = \frac{\pi^2}{3} \frac{K^2}{e^2} T\sigma.$$

Pour les semi-conducteurs avec des électrons non dégénérés il faut remplacer $\pi^2/3$ par $(2 + r)$, où r est l'exposant dans l'expression de la mobilité, u proportionnel à T^r.

Nous avons pu montrer la validité de la relation de Wiedemann-Franz aussi bien pour les semi-conducteurs en état dégénéré que pour les charges non dégénérées. On pourrait croire, alors, que la question de $\varkappa_{el}$ est claire. Mais ce n'est pas vrai dans le cas on l'on a à faire à des charges des deux signes, des électrons et des trous. Il y a une différence profonde entre la diffusion des charges d'un signe et la diffusion bipolaire.

La première est arrêtée par le champ électrique, de telle manière que le nombre des électrons passant en directions opposées est toujours le même.

D'autre part, la diffusion bipolaire des électrons avec des trous n'est pas empêchée par la charge et représente un mouvement réel dans la direction du gradient de température. Dans la même direction, la concentration des charges décroît. En passant des régions plus chaudes vers les régions froides, le nombre des charges décroît par le processus de recombinaison. Ce processus est accompagné d'un dégagement de chaleur. Par conséquent la diffusion des charges transporte l'énergie et augmente la conductibilité calorifique.

En 1940, Davydov et Chmuchkevitch ont obtenu une expression pour la conductibilité additionnelle dans le cas de diffusion bipolaire.

$$\Delta\varkappa = 2L \frac{\sigma_+ \sigma_-}{\sigma_+ + \sigma_-} \left(\frac{\Delta E_0}{2Tk} + 2 + r\right)^2$$

L étant la constante de la loi de Wiedmann-Franz,

E, la largeur de la bande interdite,

r, le même que dans les expressions précédentes,

σ_+ et σ_- les conductibilités électriques par trous et par électrons.

Bien qu'il y ait des semi-conducteurs (Bi_2Te_3, Sb_2Te_3) (fig. 4), pour lesquels la formule est bien confirmée, il y en a d'autres pour lesquels la conductibilité additionnelle est beaucoup plus grande que ce à quoi on pourrait s'attendre selon la formule.

En 1952, Mme Devyatkova constata ce désaccord sur le tellure de plomb ; nous essayons depuis lors de trouver une explication satisfaisante. En 1954, M. Bush rencontra un cas analogue, mais encore plus frappant, dans l'antimoniure d'indium. Il nous

semble que le cas du PbTe est bien significatif : la constante de Hull ne varie pas depuis 90 °K jusqu'à 600 °K. La force thermoélectrique augmente jusqu'à 600 °K. La conductibilité électrique diminue. On ne trouve aucune indication de charges du signe opposé jusqu'à 600 °K, tandis que $\varkappa_{ph}$ augmente à partir de 200 °K.

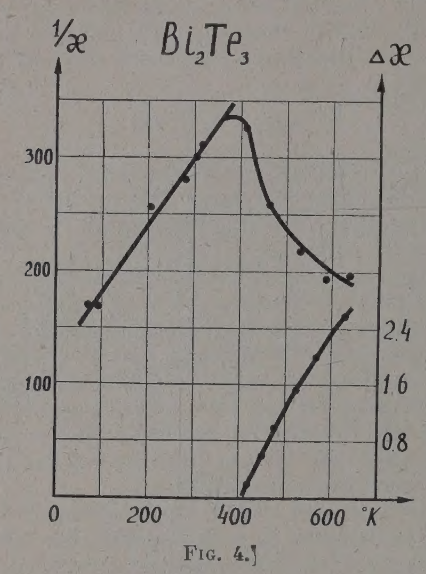


FIG. 4.

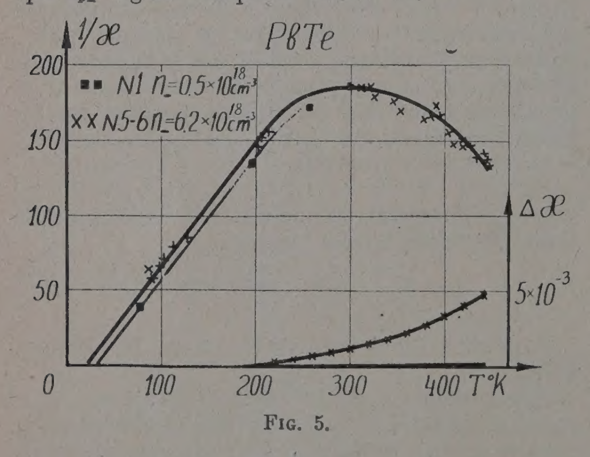


FIG. 5.

Puisque la conductibilité additionnelle augmente avec la température selon une loi correspondant à une énergie d'excitation de 0,25 eV, valeur inférieure à la largeur de la bande interdite qui est de 0,62 eV, nous allons supposer que les porteurs de l'énergie sont des excitons introduits par Frenkel en 1931 et étudiés dans divers semi-conducteurs par Gross.

$$\Delta\varkappa_{ex} = \frac{16}{3}\pi K\frac{(kT)^2}{h^3}m_{ex}\,l_{ex}\,e^{-\frac{\Delta E}{kT}}\left[\left(\frac{\Delta E}{kT}+2\right)^2+2\right].$$

L'analyse du spectre d'absorption du tellurure de plomb est en accord avec cette hypothèse. En dehors d'une absorption avec une limite de 0,6 eV, il y en a une plus faible qui finit à 0,25 eV à peu près.

L'hypothèse des excitons doit être examinée plus attentivement ; il faut s'attendre, par exemple, à une absorption d'une longueur d'onde de 0,35 = 0,6 — 0,25, qui augmente avec la température depuis 200 jusqu'à 600 °K. Malheureusement l'accord entre les données optiques et la conductibilité thermique n'est pas bonne pour tous les semi-conducteurs étudiés. Il serait alors prématuré d'affirmer que l'hypothèse des excitons représente une solution générale de la question de la conductibilité additionnelle.

Il faut considérer la possibilité de l'entraînement des phonons par le courant des excitons et des paires électron-trou.

Un transport d'énergie additionnelle fournit les ondes produites par les oscillations des électrons libres (par les plasmons et le son électronique de Pines).

A température encore plus élevée, le transport d'énergie de la partie chaude vers la partie froide peut être réalisé par des ondes électromagnétiques :

$$\Delta\varkappa_{rad} = \frac{16}{3}\frac{\alpha\varepsilon}{k}T^3.$$

Il ne faut pas oublier la possibilité d'une réduction du parcours moyen des phonons quand la concentration des charges ou des excitons dépasse 10^{20} cm^{-3}.

On voit qu'il y a une quantité considérable de phénomènes qui peuvent participer au transport d'énergie à travers un semi-conducteur. Du point de vue de la production d'énergie électrique à l'aide de piles thermoélectriques, ces phénomènes représentent une difficulté importante qui doit être étudiée et comprise.

En introduisant des impuretés, nous diminuons le parcours des phonons. Dans une solution de deux substances analogues, le parcours libre des phonons est diminué jusqu'à l'ordre de grandeur d'une distance atomique. Mais le parcours des électrons ne change pas dans le même rapport.

M. Anselm a étudié la question de la mobilité des excitons du point de vue théorique. Mais on n'a aucune donnée expérimentale sur le parcours moyen des excitons et sur l'influence des impuretés et des ions chargés.

Comme toujours, en introduisant une hypothèse pour expliquer un phénomène, nous provoquons plus de questions qu'il ne s'en posait avant.

La conductibilité additionnelle ne pose de difficultés qu'aux températures élevées. L'étude de ce problème n'est pas encore terminée. Mais on peut indiquer un nombre considérable d'applications pratiques qui peuvent être réalisées même en l'état actuel du développement des éléments thermo-

électriques. Je veux citer quelques-uns des appareils réalisés.

Une lampe à pétrole devient une source d'électricité. L'air chaud venant du verre chauffe l'intérieur d'un tube composé de piles thermoélectriques et produit assez d'énergie pour un radio-récepteur. De telles lampes sont produites dans une petite usine près de Moscou par quantités de 50 000 chaque année.

Un appareil un peu plus grand fournit l'énergie électrique pour un radiodiffuseur et un petit four à bois de 1 mètre, en chauffant une thermobatterie, produit à peu près 200 watts d'énergie électrique, ce qui suffit pour l'éclairage d'une maison dans l'extrême-nord.

Depuis Peltier et Lenz (1838) on sait qu'en faisant passer un courant électrique à travers un thermoélément, on transporte de la chaleur d'un côté à l'autre. L'analyse de ce phénomène montre que les conditions pour la production du froid sont caractérisées par la même grandeur $Z = \alpha^2\sigma/\varkappa$ que le rendement des générateurs de courant électrique. On peut alors utiliser les mêmes thermoéléments.

Les éléments, que nous avons réalisés jusqu'à présent abaissent la température de + 30 °C jusqu'à — 32 °C (de 62°). Deux éléments en série abaissent la température de 90 °C. Si une chaleur q est retirée pour une différence de température $(T_0 - T)$, le rapport de l'énergie électrique E, nécessaire à la quantité de chaleur q, dépend de $(T_0 - T)$ de la manière suivante :

$T_0 - T$	$K = E/q$
10°	0,3
20°	0,66
30°	1,25
40°	2,0
50°	3,5

On voit que l'emploi des thermoéléments dans les réfrigérateurs devient possible. En effet, une batterie pesant 70 g et consommant 50 watts suffit pour un réfrigérateur de 100 litres de contenance.

Différents appareils, qui permettent d'abaisser la température du matériel biologique ou radiotechnique et des thermostats, ont été réalisés.

On peut aussi utiliser les mêmes thermoéléments pour le chauffage. Le rapport de l'énergie E à la chaleur transmise en fonction de la différence des températures a, pour les substances que nous utilisons, les valeurs suivantes :

$T - T_0$	$R = E/q$
10°	0,22
20°	0,4
30°	0,55
40°	0,6
50°	0,68

Les thermoéléments peuvent être employés pour utiliser l'énergie des rayons du soleil. On peut montrer que l'énergie électrique sera produite avec des dépenses qui ne dépassent pas le prix d'une installation habituelle, si on utilise des semi-conducteurs et des miroirs très simples. Plusieurs kilowatts peuvent être obtenus, au sud et dans les déserts, sur une surface de l'ordre d'un are (10 m de côté).

Il ne faut pas oublier l'importance de ce problème. L'énergie reçue par la terre pendant un jour correspond à l'ensemble de toutes les sources d'énergie connues accumulées par la terre pendant son existence : charbon, pétrole et tourbe.

Un installation couvrant un carré de 50 kilomètres de côté pourrait fournir l'électricité au monde entier !

Quoique l'utilisation des thermoéléments pour la production de l'énergie électrique, et pour celle du froid et de la chaleur, se trouve encore entre les mains des physiciens et provoque un sourire sceptique de la part des ingénieurs, je suis sûre que c'est un des problèmes les plus importants de l'avenir.

Manuscrit reçu le 12 octobre 1956.

MODÈLES POUR LES DIVERS TYPES DE PIÈGES DANS LE SULFURE DE ZINC PHOSPHORESCENT. LIBÉRATION THERMIQUE ET OPTIQUE DES ÉLECTRONS PIÉGÉS.

Par DANIEL CURIE,
Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris.

I. Résultats expérimentaux relatifs à ZnS et ZnS(Cu) blende ou wurtzite. — I.1. — De nombreux auteurs ([1]-[12] et bien d'autres) ont étudié la répartition des pièges à électrons dans les sulfures de zinc phosphorescents. L'interprétation des expériences se fait d'après la relation fondamentale

$$1/\tau = s\, e^{-E/kT} \quad (1)$$

τ vie moyenne des électrons dans les pièges à la température T, E énergie d'activation thermique, couramment désignée sous le nom de « profondeur » du piège au-dessous de la bande de conductibilité.

L'interprétation de la loi de déclin à température constante $\mathcal{I}(t)$ conduit ainsi à la distribution des pièges $n(\tau)$ par

$$\mathcal{I}(t) = \int_0^\infty \frac{n(\tau)}{\tau}\, e^{-t/\tau}\, d\tau \quad (2)$$

(Lenard et Kuppenheim, M. Curie et J. Saddy) tandis que (1) permet de passer de $n(\tau)$ à la répartition $n(E)$ des profondeurs. On trouve ainsi [3] que $n(E)$ se décompose en pics, approximativement de Gauss, autour de diverses profondeurs discrètes. Le tableau I indique les valeurs de τ et de E correspondant aux maxima de ces groupes.

La méthode des courbes de thermoluminescence, d'application plus simple mais moins précise (pour des pièges de E différant de 0,05 eV, T^* ne varie que de 10 % environ tandis que τ varie d'un facteur 10), conduit à des maxima de thermoluminescence pour divers températures T^*, d'où l'on remonte aux profondeurs E par la formule d'Urbach

$$E^{eV} \simeq T^{*\,°K}/500 \quad (3)$$

ou par la théorie de Randall et Wilkins et les formules de G. et D. Curie qui s'en déduisent

$$E = \frac{T^* - T_0(\beta/s)}{K(\beta/s)} \quad (4)$$

et tiennent compte de l'influence de la vitesse de chauffe β sur la température de thermoluminescence T^*.

Le tableau I indique un essai d'unification des résultats des divers auteurs sur ZnS(Cu). On trouve un *recoupement entre les profondeurs des différents groupes de pièges* obtenues, non seulement par les deux méthodes, mais par différents auteurs sur des ZnS(Cu) de préparation différente. (Les peuplements relatifs de ces groupes, ainsi que leur résolution, diffèrent suivant le mode de préparation et la méthode de mesure : ainsi la méthode de thermoluminescence à partir de l'air liquide donne surtout les pièges peu profonds, les autres groupes étant relativement affaiblis par l'extinction thermique ; la thermoluminescence à partir de la température ordinaire et l'étude visuelle du déclin ne fournissent que les pièges persistants ; en thermoluminescence une vitesse de chauffe faible (10^{-2} °/s) donne une meilleure résolution mais une luminescence plus faible qu'une vitesse de chauffe élevée (2 °/s). Krylova [10] a d'ailleurs trouvé que l'introduction du fondant LiCl, NaCl ou KCl modifie l'importance des différents groupes, mais non leur profondeur.

I.2. — Le groupe vers 0,28 eV (commun aux deux formes blende et wurtzite) ne paraît pas lié au luminogène [1, 3, 6, 9, 11]. Comme on le verra, nous envisageons pour l'interpréter *une charge* $+\,\varepsilon$ *substitutionnelle dans le réseau du ZnS. Ce groupe est souvent extrêmement important* [1, 6].

Les groupes $E \simeq 0{,}8$ eV, $E \simeq 0{,}63$ à $0{,}68$ eV, $E \simeq 0{,}57$ eV (communs à blende et wurtzite) et $E \simeq 0{,}72$ eV (wurtzite seulement) *sont responsables de la phosphorescence de longue durée. L'existence du groupe à 0,72 eV dans la wurtzite et non dans la blende* paraît en accord avec l'observation courante montrant la longue persistance de la luminescence visible dans la wurtzite (à température ordinaire, les pièges $E \simeq 0{,}8$ eV relâchent les électrons si lentement qu'il ne leur correspond pratiquement aucune luminescence visible). *J'attribue ces groupes au piège précédent* (*0,28 eV lorsqu'il est isolé*) *perturbé par le voisinage d'un centre luminogène.* L'association de ces pièges avec les centres a fait l'objet de nombreuses discussions ; dans une Communication au Colloque de Luminescence de Paris, 1956, j'ai conclu à la réalité de cette association [15]. M'inspirant alors de la théorie de Prener et Williams des centres luminogènes du type donneur-accepteur associés [16], je suppose que cette association a lieu *suivant les positions de* 1er, 2e, 3e *etc... voisins* [15], ces positions successives donnant

TABLEAU I

PROFONDEURS DES DIFFÉRENTS GROUPES DE PIÈGES DANS ZnS(Cu) BLENDE ET WURTZITE, ÉVALUÉES D'APRÈS LES TEMPÉRATURES DE THERMOLUMINESCENCE T^* °K OU LES VIES MOYENNES DU DÉCLIN A TEMPÉRATURE ORDINAIRE τ SECONDES (1).

BLENDE

T^* °K	E eV
160° [1]	0,33* (2)
150° [6]	0,25*
100 à 150° [7]	0,22* à 0,31*
220° [1]	0,49*
250° [7]	0,54*
270° [1]	0,63*
330° [5]	0,65*
300° [1]	0,68*
390° [5]	0,77* (6)
360° [7]	0,78* (6)

WURTZITE

T^* °K	E eV
120° [1]	0,25*
150° [2]	0,30
130° à 160° [6]	0,26 à 0,32
160° [8]	0,32
150° [9]	0,30
140° [10]	0,26*
120° [11]	0,25*
130° [12]	0,26
190° [1]	0,42*
210° [2]	0,42
200° [6]	0,40
220° [10]	0,44*
180° à 220° [12]	vers 0,40

WURTZITE

$\log \tau = -0,5$ [3]	0,49 (3)
210° [1]	0,47*
250° [2]	0,50
250° [4]	0,47*
250° [8]	0,50
240° [9]	0,48
220° [11]	0,49*
$\log \tau = 0,9$ [3]	0,57 (4)
240° [1]	0,56*
290° [2]	0,58
300° [4]	0,58*
270° [6]	0,54
280° [8]	0,56
$\log \tau = 2,2$ [3]	0,65 (5)
280° [1]	0,65*
330° [4]	0,65*
320° [6]	0,64
300° [8]	0,64*
320° [9]	0,64
290° [10]	0,63*
280° [11]	0,66*
$\log \tau = 3$ [3]	0,70 (5)
320° [1]	0,74*
360° [2]	0,72
370° [4]	0,73*
340° [1]	0,82* (6)
400° [4]	0,79* (6)

comme on va le voir les profondeurs observées pour les groupes de pièges successifs.

Je ne propose pas de modèle pour les groupes intermédiaires (0,4 et 0,5 eV). Ils sont d'ailleurs d'une importance pratique moins grande que les précédents. Le groupe à 0,5 eV paraît aussi lié au cuivre : peut-être s'agit-il simplement des pièges précédents, mais moins fortement perturbés. Le groupe à 0,4 eV, indépendant du luminogène d'après [1], a été trouvé par Garlick [6] et par Wallick [12] plus important dans les sulfures en grains fins et attribué à des pièges superficiels.

Il existe enfin un grand nombre de niveaux très peu profonds (moins de 0,1 eV) qui se traduisent par une recapture de très courte durée, sauf à température très basse.

II. Principe du calcul des énergies d'ionisation thermique et optique d'un niveau d'impureté. —

II.1. — Le modèle hydrogénoïde des niveaux localisés (électron gravitant autour d'une charge $+ \varepsilon$ suivant une orbite de Bohr), posé par Bethe [17] et Mott [18], a déjà fait l'objet de nombreux travaux :

(1) Ce tableau a été dressé de la manière suivante :

Les valeurs de E marquées d'un astérisque ont été obtenues en tenant compte de la vitesse de chauffe β, soit par les auteurs eux-mêmes, soit par les formules (4) où un graphique donne K et T_0 [13]. Les valeurs données par les auteurs ont été reproduites sans discussion. Lorsque les formules (4) ont été utilisées, j'ai admis :

$s = 10^8$ s^{-1} pour le groupe $T^* \simeq 150$ °K,

$s = 10^9$ s^{-1} pour $T > 250$ °K, et

$s = 10^{8,5}$ s^{-1} pour les deux groupes intermédiaires ($E = 0,4$ et $0,5$ eV) en accord avec une indication de Vasileff [14] : quand la température croît, les électrons libérés des pièges peuvent atteindre une bande plus large de niveaux dans la bande de conductibilité.

Les valeurs de E sans astérisque ont été obtenues par $E = T^*/500$ (cas où β n'était pas donné). D'une manière générale on obtient déjà ainsi une valeur de E satisfaisante, sauf pour les vitesses de chauffe les plus faibles ([1], [10] et [11]).

(2) Mesures à vitesse de chauffe $\beta = 0,033$ °/s ([1], *fig.* 3), choisies comme donnant la meilleure résolution.

(3) Groupe « A » de ma *Thèse* [3] : persistance inférieure à la seconde à température ordinaire.

(4) Groupe « B » : persistance quelques secondes.

(5) Groupe « C » résolu en deux sous-groupes : persistance plusieurs minutes.

(6) Groupe à peine visible sur les courbes de thermoluminescence (extinction thermique très forte à cette température), surtout pour la wurtzite où il est séparé du groupe précédent par un intervalle plus faible que pour la blende (de 0,72 à 0,8 eV au lieu de 0,68-0,8 eV).

L'existence de ce groupe est confirmée par l'étude de la stimulation I. R. après une journée d'attente [5], au moins aussi forte dans la blende que dans la wurtzite malgré la différence des persistances pour la luminescence visible.

[19, 20] premiers développements théoriques ; [14, 21] applications aux pièges dans ZnS ; [23, 24, 25] influence de l'anisotropie du cristal, etc... Des calculs analogues ont été effectués sur les centres F [22], ainsi que sur l'exciton (Dykman et Pekar, Nikitine et collaborateurs, etc...).

Divers remarques [25] m'ont amené au traitement semi-classique suivant, qui permet de traiter simplement le cas de plusieurs charges $+\varepsilon$.

Soit dans un cristal un défaut autour duquel existe un trou de potentiel $U(\mathbf{r})$. Le cristal est supposé assimilable à un milieu continu de constante diélectrique K en basse fréquence et K_0 en haute fréquence (effets de cœur négligés). L'équation d'onde de l'électron capturé dans le trou de potentiel sera posée.

$$H\psi \equiv -(\hbar^2/2m)\,\Delta\psi + \delta V\,\psi = W\psi \qquad (5)$$

δV perturbation au potentiel du réseau parfait.

Nous utiliserons pour m la masse normale de l'électron (la masse effective m^* est inconnue dans ZnS). Ceci est en accord avec un travail de J. Friedel [26] montrant que dans certains cas l'emploi de la masse normale peut donner une approximation meilleure que l'emploi de la masse effective. Ceci pourrait se produire [7] pour des niveaux d'impureté de profondeur déjà notable devant la largeur de la bande interdite, ce qui est le cas du ZnS ($E \simeq 0{,}28$ eV) contrairement au au germanium ($E \simeq 0{,}01$ eV) et au silicium ($E \sim 0{,}06$ eV).

On désignera par :

$V(\mathbf{r})$ le potentiel dû à la distribution électronique $\rho = \psi^*\psi$ normalisée à $+1$ dans le vide ;

$-\varepsilon V(\mathbf{r})$ le potentiel de la distribution électronique normalisée à $-\varepsilon$;

$+\dfrac{\varepsilon^2}{K}V(\mathbf{r})$ l'énergie potentielle d'une charge $-\varepsilon$ dans le champ de la distribution précédente.

Pour avoir δV, il faut retrancher $\dfrac{\varepsilon^2}{K_0}V(\mathbf{r})$ (action instantanée de l'électron sur lui-même). Ainsi :

$$\delta V = U(\mathbf{r}) - \varepsilon^2\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)V(\mathbf{r}). \qquad (6)$$

Le terme correctif représente l'énergie potentielle de l'électron dans le champ de la polarisation ionique qu'il a créée lui-même dans le cristal, $\mathbf{P}_{i,\acute{e}l}$. Lehovec [20] a donné un raisonnement plus rigoureux, mais applicable seulement à une distribution sphérique.

Suivant une remarque de J. Friedel [8], ce raisonnement, malgré son manque évident de rigueur quand ρ n'est pas sphérique, doit être suffisant à condition que le principe de Franck et Condon soit applicable au mouvement de l'électron sur son « orbite », la totalité de l'« orbite » étant parcourue en un temps faible devant la période de vibration des ions du réseau. C'est le cas dans le modèle de Bethe, mais comme nous le verrons ce n'est pas toujours le cas lorsqu'il existe plusieurs charges $+\varepsilon$ éloignées les unes des autres.

(7) J. Friedel, S. Nikitine, communications privées.
(8) J. Friedel, communication privée.

II.2. — L'équation (5) se résout par un calcul de variation. La valeur propre W

$$W = \int \psi^* H\psi\,\mathrm{d}\tau \qquad (7)$$

représente l'énergie du niveau à polarisation ionique constante :

$$h\nu = |W| \qquad (8)$$

est *l'énergie d'ionisation optique du niveau.* On écrira

$$W = W_{\text{cin}} + W_{\text{pot}}$$

$$\overline{U} = \iiint U\rho\,\mathrm{d}\tau \qquad \overline{V} = \iiint V\rho\,\mathrm{d}\tau$$

$$W_{\text{pot}} = \overline{U} - \varepsilon^2\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\overline{V}. \qquad (9)$$

L'énergie d'ionisation thermique E diffère de $h\nu$ par l'énergie récupérée dans la destruction de la polarisation ionique $\mathbf{P}_{i,\acute{e}l}$:

$$h\nu - E = \frac{1}{2}\varepsilon^2\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\overline{V}$$

d'où [25] :

$$-E = W_{\text{cin}} + W'_{\text{pot}}$$

$$W'_{\text{pot}} = \overline{U} - \frac{1}{2}\varepsilon^2\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)\overline{V}. \qquad (10)$$

II.3. — Dans ce qui suit, on utilisera des fonctions ψ dépendant d'un seul paramètre a.

Le calcul de variation sert à déterminer la solution la meilleure pour un potentiel δV *donné.* Il ne faut donc pas écrire

$$\mathrm{d}W/\mathrm{d}a = 0$$

mais [20] :

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}a}(W_{\text{cin}}) + \iiint \delta V\,\frac{\mathrm{d}\rho}{\mathrm{d}a}\,\mathrm{d}\tau = 0.$$

J'ai montré dans [25] que ceci revient à écrire

$$\mathrm{d}E/\mathrm{d}a = 0. \qquad (11)$$

C'est bien E (et non W) qui joue le rôle d'énergie du niveau par rapport au bas de la bande de conductibilité (*fig.* 1).

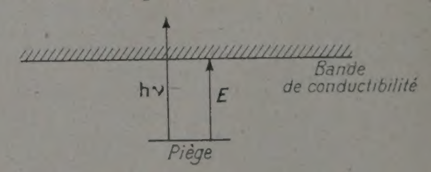


Fig. 1. — Énergies d'ionisation thermique E et optique $h\nu$ dans un cristal ionique.

Dans un cristal covalent ($K = K_0$) on a simplement

$$\delta V = U(\mathbf{r})$$

et les énergies d'activation thermique et optique sont égales :

$$E = h\nu.$$

II.4. — APPLICATION AU MODÈLE D' « ATOME HYDROGÉNOIDE » DANS UN CRISTAL. — En ce cas

$$U(\mathbf{r}) = -\varepsilon^2/Kr. \qquad (12)$$

On cherche une solution de la forme

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3}} e^{-r/a}. \qquad (13)$$

La distribution $\rho = \psi^*\psi$ crée en r le potentiel

$$V(r) = (1/r) - (1/r)\, e^{-2r/a} - (1/a)\, e^{-2r/a}. \qquad (14)$$

A courte distance (Mott [18]), δV se réduit à $U(r)$ tandis qu'à grande distance de la charge $+\varepsilon$ et de l'électron gravitant la polarisation ionique est nulle et

$$\delta V \to -\varepsilon^2/K_0 r.$$

Il vient :

$$W_{\text{cin}} = +h^2/8\pi^2 ma^2$$

$$-W_{\text{pot}} = \frac{\varepsilon^2}{Ka} + \frac{5}{8}\frac{\varepsilon^2}{a}\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right)$$

$$-W'_{\text{pot}} = \frac{\varepsilon^2}{Ka} + \frac{5}{16}\frac{\varepsilon^2}{a}\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right).$$

La condition (11) donne alors, en définissant une *constante diélectrique effective* K_e par

$$a = K_e a_0 \qquad a_0 = h^2/4\pi^2 m\varepsilon^2$$

$$\frac{1}{K_e} = \frac{1}{K} + \frac{5}{16}\left(\frac{1}{K_0} - \frac{1}{K}\right). \qquad (15)$$

On voit que

$$W_{\text{cin}} = -(1/2)\, W'_{\text{pot}}$$

d'où

$$E = R/K_e^2 \qquad R = \varepsilon^2/2a_0 = 2\pi^2 m\varepsilon^4/h^2 \qquad (16)$$

$$h\nu = \frac{R}{K_e}\left(\frac{15}{16}\frac{1}{K_0} + \frac{1}{16}\frac{1}{K}\right)$$

ou, sensiblement

$$h\nu \simeq R/K_e K_0. \qquad (17)$$

Les valeurs de K et K_0 sont données pour ZnS (blende) par Mott [12], pour ZnS, CdS et ZnO par Kröger et Meyer [27]. On dresse alors le tableau suivant :

TABLEAU II

PROFONDEURS DES PIÈGES « INTRINSÈQUES » (NON LIÉS AU LUMINOGÈNE) DANS ZnS, CdS ET ZnO.

	K	K_0	K_e	E (eV)	$h\nu$ (eV)
ZnS [12]	8,3	5,07	6,93	0,28	0,38
CdS [27]	11,6 (?)	5,85	8,88	0,17	0,26
ZnO [27]	12 (?)	3,88	7,25	0,26	0,47

COMPARAISON AVEC L'EXPÉRIENCE. — *Énergies d'activation thermique.* — Dans ZnS, la profondeur calculée $E = 0{,}28$ eV correspond exactement à la moyenne des résultats observés pour le groupe de pièges $T^* \sim 150$ °K (non liés au luminogène), qui est 0.28 eV aussi bien dans la blende que dans la wurtzite. Observons que la valeur de la constante diélectrique statique K n'est pas connue dans la wurtzite ; si cet accord n'est pas une simple coïncidence, on serait conduit à accepter pour K des valeurs très voisines pour la wurtzite et la blende. Pour K_0 les valeurs sont effectivement très voisines.

Dans CdS, Broser-Warminsky [28] et Bube [29] signalent de même un groupe $T^* \sim 110$ °K pour lequel Bube donne $E = 0{,}17$ eV, les autres groupes principaux étant à 0,35 et 0,61 eV. Nous retrouverons ce dernier groupe plus loin.

Énergie d'ionisation optique. — $h\nu$ serait le seuil d'ionisation du piège par effet photoélectrique. Mais il paraît maintenant peu probable que les phénomènes de *stimulation par radiations de grande longueur d'onde* soient dus à un effet photoélectrique direct sur le piège. Quel que soit le mécanisme de l'effet de stimulation, $h\nu$ reste cependant le *seuil d'ionisation optique*, dans la mesure du moins où une activation thermique n'intervient pas au cours de la stimulation.

Mais il n'est pas certain qu'il corresponde au vidage optique d'un groupe de pièges une bande nettement séparée dans le spectre de stimulation, et le maximum de cette bande peut se produire, soit pour la fréquence ν, soit pour une fréquence supérieure.

Malgré ces difficultés d'interprétation, on peut rapprocher du tableau II les bandes de stimulation observées à l'air liquide vers 3 µ par Lambe et Klick [30].

TABLEAU III

BANDES DE STIMULATION VERS 3 µ SUR DES PHOSPHORES PRÉALABLEMENT EXCITÉS (LAMBE ET KLICK [30])

ZnS(Ag)	$\lambda = 2{,}6$ µ	($h\nu = 0{,}47$ eV)
CdS(Ag)	$\lambda = 3$ µ	($h\nu = 0{,}41$ eV)

On ne saurait ici conclure à l'identité de ces bandes avec celles résultant des niveaux respectifs $h\nu = 0{,}38$ eV et 0,26 eV. Toutefois les différences sont dans le sens à prévoir (maximum de la bande supérieur au seuil de photo-ionisation) ; l'imprécision sur la position du bas de la bande de conductibilité est d'ailleurs d'environ 0,1 eV.

INTERPRÉTATION DE LA NOTION DE CONSTANTE DIÉLECTRIQUE EFFECTIVE [21]. — Bien que le champ $E(r)$ qui dérive du potentiel δV ne soit pas coulombien, si l'on pose

$$E(a) = \varepsilon/K_e a^2$$

sur l'orbite de rayon a, il vient

$$1/K_e = (1/K_0) - [(1/K_0) - (1/K)]\, 5\, e^{-2} \quad (18)$$

expression très voisine de (15)

$$1/K_e = (1/K_0) - [(1/K_0) - (1/K)]\, 11/16. \quad (15)$$

On a en effet

$$11/16 = 0{,}687 \qquad 5\, e^{-2} = 0{,}677.$$

Pour ZnS il vient ainsi par (18) $K_e = 6{,}88$ au lieu de 6,93 par (15) ; la différence est inférieure aux erreurs expérimentales sur K et K_0.

Rien de tel ne se produit dans le cas de la « molécule hydrogénoïde » que nous allons examiner maintenant ; il n'y apparaît aucune combinaison simple que l'on puisse considérer comme une « constante diélectrique effective ».

III. Modèle de la « molécule hydrogénoïde » dans un cristal. — III.1. — Considérons le piège précédent (électron gravitant autour d'une charge substitutionnelle $+\varepsilon$ placée en A), situé cette fois à proximité d'un centre B, et admettons que le centre ionisé (vidé dans le piège) constitue une deuxième charge locale $+\varepsilon$ perturbatrice. Nous aurons ainsi un piège qui s'apparente à la molécule d'hydrogène ionisé (*fig.* 2). Ces pièges sont plus drofonds que les précédents (0,5 à 0,8 eV suivant les positions de voisinage de A et B).

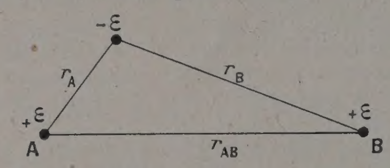


FIG. 2. — Coordonnées utilisées pour le calcul de la molécule H_2^+.

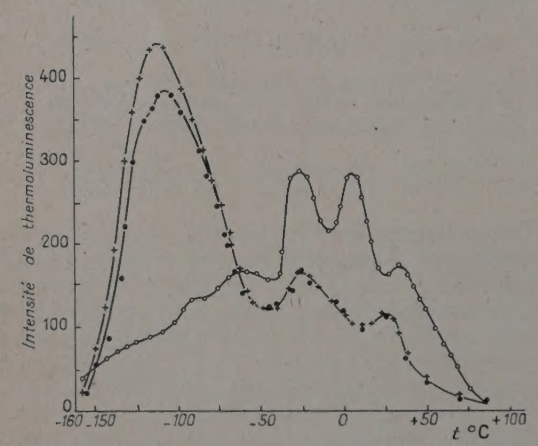


FIG. 3. — Courbes de thermoluminescence de ZnS(Cu). W. Martin [8].
+++ échantillon initial,
ooo après bombardement par ions H_2^+,
... après régénération par électrons.

C'est surtout l'accord entre les valeurs calculées et l'expérience qui constitue un argument en faveur de ce modèle. Mais l'expérience suivante de W. Martin, citée à Garmisch par W. Hanle [8], vient aussi l'appuyer (*fig.* 3).

W. Martin a tracé les courbes de thermoluminescence de ZnS(Cu) excité par UV, avant et après bombardement par ions H_2^+. *Les charges* $+\varepsilon$ *des ions* H_2^+ *font disparaître le pic de thermoluminescence dû aux pièges que j'attribue à une seule charge* $+\varepsilon$ *au profit des pics dus aux pièges que j'attribue à deux charges* $+\varepsilon$. Une irradiation par électrons remet les choses dans l'état initial, ce qui montre qu'il ne s'agissait pas d'une formation d'interstiticiels.

III.2. DANS LE CAS D'UN CRISTAL NON IONIQUE ($K = K_0$) on peut utiliser les nombreux travaux ([31-33], etc...) qui ont été effectués sur la molécule H_2^+. Si l'énergie de la molécule H_2^+ est

$$E_{mol} = R\, f(r_{AB}/a_0)$$

l'énergie de la même molécule « gonflée » dans le rapport K est (courbe 1, *fig.* 4)

$$E_{mol} = (R/K^2)\, f(r_{AB}/Ka_0)$$

et la profondeur W du piège s'obtient en soustrayant l'énergie de répulsion des charges A et B

$$W = E_{mol} - (\varepsilon^2/Kr_{AB})$$

(courbe 2, *fig.* 4).

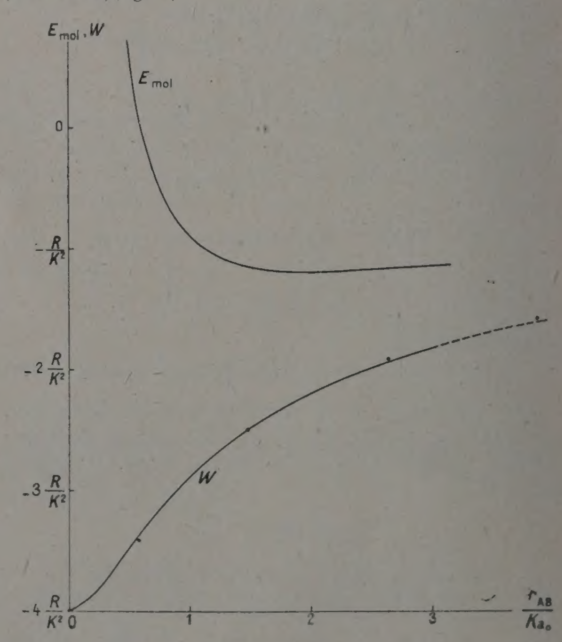


FIG. 4. — Énergie E_{mol} de la molécule H_2^+ « gonflée » et profondeur W du piège « en molécule hydrogénoïde » dans un cristal non ionique ($K = K_0$), d'après les calculs d'Hylleraas [33].

Les points .... sont obtenus, dans l'hypothèse $K = K_0$, par le calcul de variation ci-dessous : ce calcul, qui donne pour l'hydrogène une erreur notable sur l'énergie de liaison $E_{mol} - R$ (approximation de Finkelstein et Horowitz [32]) est cependant bien suffisant pour W.

III.3. Cas d'un cristal ionique. — L'électron est soumis au potentiel

$$\delta V = -(\varepsilon^2/K)\,[(1/r_A) + (1/r_B)] - \varepsilon^2[(1/K_0) - (1/K)]\,V(r). \quad (19)$$

A grande distance de l'ensemble des charges A et B, $V(r)$ est en $1/r$ et (19) devient :

$$\delta V \to -(\varepsilon^2/r)\,[(1/K) + (1/K_0)].$$

L'une des charges $+\varepsilon$ peut être considérée comme libre et donnant le potentiel $-\varepsilon^2/Kr$, l'autre comme occultée par l'électron et donnant le potentiel $-\varepsilon^2/K_0 r$.

A. *Calcul sans tenir compte de la résonance entre A et B.* — Nous considérons une orbite de Bohr autour de A :

$$u(r_A) = (1/\sqrt{\pi a^3})\,e^{-(r_A/a)}.$$

On a toujours pour $V(r)$ l'expression (14) et

$$W_{cin} = h^2/8\pi^2 ma^2$$

$$\int u^* \frac{1}{r}\,u\,d\tau = \frac{1}{a}$$

$$\int u^*\,V(r)\,u\,d\tau = \frac{5}{8}\frac{1}{a}$$

$$J \equiv \int u^* \frac{1}{r_{AB}}\,u\,d\tau = \frac{1}{aD}\,[1 - e^{-2D}(1 + D)]$$

avec

$$D = r_{AB}/a. \quad (20)$$

Ainsi $-E = W_{cin} + W'_{pot}$, avec

$$-W'_{pot} = \varepsilon^2/Ka + \varepsilon^2 J/K + (5/16)\,(\varepsilon^2/a)\,[(1/K_0) - (1/K)]$$

a est donné par

$$dE/da \equiv (\partial E/\partial a) - (D/a\,\partial)\,(E/\partial D) = 0. \quad (21)$$

Il vient

$$h^2/4\pi^2 ma = (\varepsilon^2/K_e) + (\varepsilon^2/K)\,e^{-2D}(1 + 2D). \quad (22)$$

L'on retrouve l'expression K_e donnée par (15), mais *l'atome H n'est pas « gonflé » dans le rapport* K_e. Ce n'est que pour D très grand qu'on peut négliger l'exponentielle dans (22) et écrire

$$a \simeq K_e\,a_0$$

$$E \simeq (R/K_e^2) + (\varepsilon^2/Kr_{AB}).$$

B. *Calcul en tenant compte de la résonance.* — On utilise alors une fonction d'essai symétrisée

$$\psi = (1/\sqrt{2(1 + S)})\,[u(r_A) + u(r_B)] \quad (23)$$

$$S = \int u(r_A)\,u(r_B)\,d\tau = e^{-D}(1 + D + D^2/3)$$

avec toujours D défini par (20). Pour le calcul du potentiel $V(r)$, j'ai remplacé la distribution $\rho = \psi^*\psi$ par la distribution approchée

$$\rho'(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi a^3}\,[e^{-2r_A/a} + e^{-2r_B/a}]$$

qui crée le potentiel

$$V'(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\,[v(r_A) + v(r_B)]$$

$v(r)$ étant l'expression (14). Le calcul de l'intégrale $\overline{V}$ (9) est en effet inextricable ; mais l'expression $\int V'\,\rho'\,d\tau$ ne différant de $\int V'\,\rho\,d\tau$, pour $D = 2$, que de 2 pour 1 000, peut être considérée comme une bonne approximation. On parvient à

$$W_{cin} = (1/1 + S)\,(h^2/8\pi^2 ma^2)\,[1 + e^{-D}(1 + D - D^2/3)]$$

$$\overline{U} = -\frac{\varepsilon^2}{Ka}\frac{1}{1 + S}\left[1 + \frac{1 - e^{-2D}(1 + D)}{D} + 2\,e^{-D}(1 + D)\right]$$

$$\overline{V} = \frac{1}{2a}\left\{\frac{5}{5} + \frac{1}{D}\,[1 - e^{-2D}(1 + D)] - \frac{3}{8}\,e^{-2D}(1 + 2D + 4D^2/9)\right\}$$

avec

$$\left.\begin{aligned} -E &= W_{cin} + \overline{U} - (1/2)\,\varepsilon^2[(1/K_0) - (1/K)]\,\overline{V} \\ -h\nu &= W_{cin} + \overline{U} - \varepsilon^2[(1/K_0) - (1/K)]\,\overline{V} \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

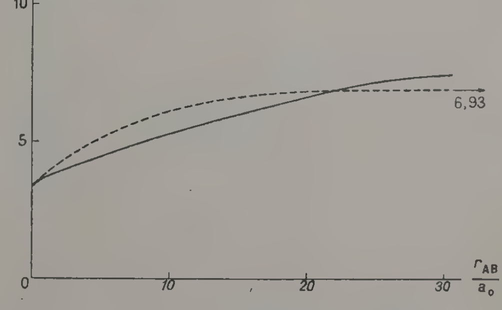


Fig. 5. — Paramètre a (rayon des orbites de Bohr autour de A et B) en fonction de la distance r_{AB}. Trait plein : avec résonance. En pointillé : sans résonance.

a est donné par la condition (21). On peut calculer point par point, pour des valeurs déterminées de D, la courbe $a(r_{AB})$, puis $E(r_{AB})$ et $h\nu(r_{AB})$. Les figures 5 et 6 indiquent les résultats.

L'énergie E *n'est pas* celle de la molécule H_2^+

« gonflée » dans le rapport $K_s = 6{,}93$: elle lui est inférieure d'environ 0,07 eV pour les pièges seconds voisins ($E = 0{,}68$ eV) [9].

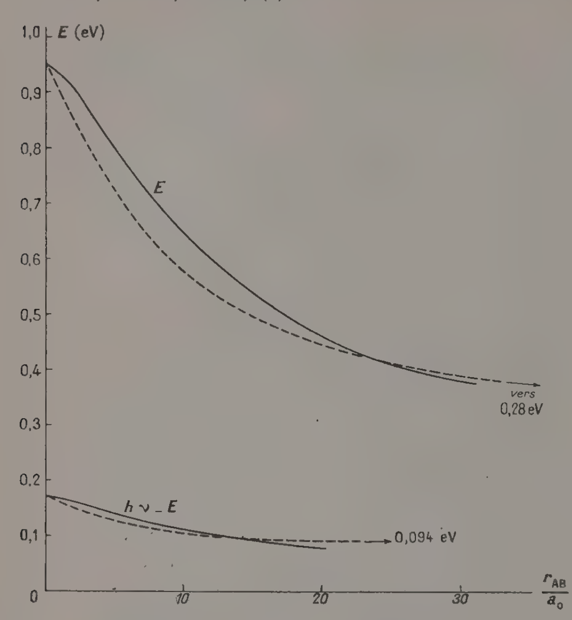


Fig. 6. — Énergie d'activation thermique E et seuil de stimulation optique $h\nu$ en fonction de la distance r_{AB}.
Les valeurs calculées sont relatives à ZnS :
$K = 8{,}3$ $K_0 = 5{,}07$.
En trait plein : en tenant compte de la résonance.
En pointillé : sans résonance.
C'est le traitement « avec résonance » qui est correct pour le calcul des pièges associés aux centres luminogènes, mais pour $r_{AB} \to \infty$ il faut employer le traitement « sans résonance ».

Remarque. — Au contraire de ce qui se passe pour la molécule H_2^+ dans le vide ou dans un milieu $K = K_0$, les deux traitements (A) et (B) ne sont pas équivalents quand $r_{AB} \to \infty$. Pour les valeurs de D qui nous intéressent ($D \sim 2$), il y a certainement formation de la molécule H_2^+ gonflée (D étant égal à 2 pour la molécule H_2^+ dans le vide). Mais selon la remarque de J. Friedel [8], pour $D \to \infty$ c'est le traitement « sans résonance » qui est correct. Il convient d'appliquer ce dernier lorsque la fréquence d'échange est supérieure à la fréquence de vibration des atomes :

$$W_{\text{antisymétrique}} - W_{\text{symétrique}} > k\,\theta_{\text{Debye}}.$$

C'est le cas pour

$$D > 5 \qquad r_{AB} > 18 \text{ Å}.$$

III.4. Comparaison avec l'expérience. — Connaissant les coordonnées des atomes zinc et soufre dans la blende et la wurtzite [10], il est aisé de calculer les distances d'un zinc donné (charge B) à ses voisins soufre successifs (charges A) et par suite les profondeurs des pièges correspondants (tableau IV).

TABLEAU IV

Profondeurs des pièges « en molécule hydrogénoïde » (pièges associés aux centres luminogènes) dans ZnS(Cu) blende et wurtzite [11] [12]

Blende

Distances r_{AB} en unité $d = 2{,}35$ Å	E eV calculé (*fig.* 6)		E eV observé (Tableau I)	$h\nu$ eV calculé
1	0,815		0,8	0,96
$\sqrt{11/3}$	0,68	(souvent non séparés)	0,68 à	0,80
$\sqrt{19/3}$	0,61		0,63	0,73
3	0,565		0,54	0,67

Wurtzite

Distances r_{AB} en unité $d = 2{,}36$ Å	E eV calculé		E eV observé	$h\nu$ eV calculé
1	0,815		0,8	0,96
5/3	0,71		0,72	0,835
$\sqrt{11/3}$	0,68	(non séparés)	0,66	0,80
7/3	0,63		à	0,75
$\sqrt{19/3}$	0,61		0,63	0,73
3	0,565		0,57	0,67

On remarque *l'accord entre les valeurs observées et calculées pour l'énergie d'activation thermique E.* En particulier on trouve les mêmes distances entre voisins dans la blende et la wurtzite, et par suite les mêmes profondeurs de pièges, *avec en plus dans la wurtzite la distance $r_{AB} = 5/3\, d$ à laquelle correspond suivant notre hypothèse le piège de pro-*

[9] C'est le rapport $h\nu$ ($r_{AB} = 0$)/E($r_{AB} = \infty$) qui se trouve sensiblement égal à 4 dans les trois corps ZnS, CdS et ZnO (cf. *fig.* 4).

[10] Les atomes zinc et soufre sont répartis dans la blende chacun sur un réseau cubique à faces centrées, et dans la wurtzite chacun sur un réseau hexagonal compact [34].

Je remercie ici M. H. Curien, qui a mis à ma disposition ses tables cristallographiques ainsi que le modèle matériel de la wurtzite réalisé dans son laboratoire.

[11] Au delà de $r_{AB} = 3d$, l'on dépasse nettement la valeur $D \sim 2$ correspondant à la formation de la molécule H_2^+ gonflée, au-dessous de laquelle le traitement « avec résonance » est à coup sûr applicable. Le groupe suivant $r_{AB} = d\sqrt{35/3}$ (blende) correspond par le traitement « avec résonance » à $E = 0{,}53$ eV et par le traitement « sans résonance à $E = 0{,}49$ eV. Si l'on tient à l'associer à la profondeur expérimentale 0,50 eV, il faudrait déjà accepter une moyenne entre les résultats des deux traitements.

[12] Les *valeurs prévues pour CdS* sont plus faibles d'environ 1/3.

Le piège le plus profond appartenant au modèle décrit ici serait ainsi vers $E = 0{,}5$ eV ; Bube [29] donne 0,61 eV. Pour CdS, les données, aussi bien sur la constante diélectrique que sur la profondeur des pièges, sont encore rares. Il semble que le paramètre s de (1) soit très inférieur à $10^8\ s^{-1}$ ($\sim 10^5\ s^{-1}$ [29]).

fondeur 0,72 eV, responsable de la longue persistance visible de la wurtzite comparée à celle de la blende.

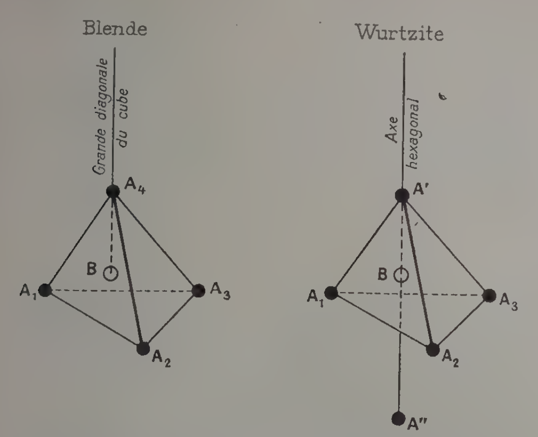


FIG. 7. — Position des atomes soufre les plus voisins d'un zinc dans la blende et la wurtzite.
A Soufre. B Zinc.

Dans la blende comme dans la wurtzite, un zinc B est entouré de 4 soufre A constituant un tétraèdre centré sur le zinc. Mais dans la wurtzite ces 4 atomes de soufre ne sont pas équivalents : si nous plaçons verticalement l'axe hexagonal, 3 de ces atomes A_1, A_2, A_3 forment un triangle équilatéral dans un plan horizontal, tandis que le quatrième A' se trouve au-dessus de l'atome de zinc B, à la distance d sur l'axe hexagonal. Soit $b = 8/3\ d$ la longueur de la maille suivant l'axe hexagonal, l'atome de soufre A'' décalé de b au-dessous de A' se trouve à la distance $r_{AB} = 5/3\ d$ et est responsable du piège en question.

La profondeur optique $h\nu = 0{,}96$ eV ($\lambda = 1{,}28\,\mu$) peut être rapprochée des bandes de stimulation I. R. observées à 1,2 μ et à 1,3 μ dans ZnS(Cu) et dans ZnS(Cu, Pb) [35]. Mais par contre on n'a pas observé les bandes de stimulation annexes vers 0,83 eV, 0,80, 0,75, etc..., qui seraient à prévoir ; de plus l'accord n'est pas bon pour CdS où l'on prévoit une profondeur optique plus faible d'un tiers environ ($h\nu \simeq 0{,}68$ eV) alors que la bande de stimulation observée a son maximum à 0,83 eV. Il est donc possible que ce rapprochement soit le résultat d'une coïncidence, mais il faudrait des expériences complémentaires pour conclure sur ce point, le mécanisme de la stimulation I. R. étant actuellement trop mal connu.

REMARQUES. HYPOTHÈSES SUR LA NATURE DES CHARGES $+\,\varepsilon$. — On a postulé uniquement ici l'existence de charges substitutionnelles $+\,\varepsilon$ pouvant s'associer. Nous avons cité plus haut l'expérience de Hanle et W. Martin [8], qui donne un appui à l'existence de telles charges.

Dans les pièges non associés aux centres, ces charges peuvent être dues au coactivateur si l'on en a introduit (Prener et Williams [16]). Sinon elles peuvent être dues à des lacunes S^{--} dans la mesure où celles-ci auraient une charge effective très voisine de ε (D. Curie [36]).

Considérons maintenant les pièges associés aux centres cuivre. Bowers et Melamed [37] ont montré qu'il s'agit de Cu^+. On sait que la luminescence bleue du cuivre n'est pas persistante ; c'est la luminescence verte qui est persistante. E. Grillot a réalisé de nombreuses expériences indiquant que le centre vert contient un cuivre associé à de l'oxygène [38]. Ceci est en accord avec les expériences de Kröger et d'Hoogenstraaten [9] indiquant que l'oxygène est aussi nécessaire que le cuivre à l'apparition des pièges profonds. M. Curie et D. Curie [39] ont proposé de considérer le cuivre comme substitué au zinc et l'oxygène comme substitué à l'un des 4 ions soufre du tétraèdre entourant ce cuivre.

Introduisons un Cu^+ dans le réseau ZnS substitutionnellement à un zinc. Le zinc peut être considéré grossièrement comme formé d'un cœur Zn^{++} :

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}$$

autour duquel gravite un électron [36]. Le Cu^+ a le même cortège électronique que le cœur Zn^{++} et c'est pourquoi il se substitue aisément à lui. Mais comme la charge nucléaire de Cu n'est que $Z = 29$ alors que celle du zinc est $Z = 30$, l'électron qui gravitait autour de ce cœur se trouve libéré. Un corps fortement électronégatif tel que l'oxygène (ou un coactivateur tel que le chlore) peut s'emparer de cet électron. Le centre Cu^+ vert serait donc normalement neutre et prendrait la charge $+\,\varepsilon$ à l'état excité (lorsque vidé dans le piège), tandis que le centre Cu^+ bleu serait normalement négatif et neutre après l'excitation. Avec un modèle différent, Kröger [40] aboutit à la même conclusion.

En résumé, l'on considère le charge $+\,\varepsilon$ (coactivateur ou lacune S^{--}) substituée dans un site soufre A et la charge $+\,\varepsilon$ du centre Cu^+ excité substituée dans un site zinc B. Il en résulte le choix des distances r_{AB} figurant dans le tableau IV.

Manuscrit reçu le 4 janvier 1957.

Note ajoutée sur épreuves. — Essais de fonctions à deux paramètres. — A) *Atome hydrogénoïde.* J'ai essayé une fonction du type utilisé par Pekar [22]

$$\psi :: (1 + qr/a)\ e^{-r/a}$$

et une du type utilisé par Kittel et Mitchell [23]

$$\psi :: (1 + qr^2/a^2)\ e^{-r/a}$$

(q et a deux paramètres à assujettir).

Si $K = K_0$, la meilleure fonction de l'un ou l'autre de ces deux types est celle obtenue pour $q = 0$, puisque la fonction hydrogénoïde est alors solution exacte de l'équa-

tion de Schroedinger. Lorsque K et K_0 diffèrent il n'en est plus de même. En développant suivant les puissances successives de

$$c = (1/K_0) - (1/K)$$

l'on trouve dans les deux cas que la meilleure valeur de q est $- K c/16 + \ldots$ Avec la fonction du type de Pekar il n'en résulte pas de changement de l'énergie d'activation E (ni de $h\nu$), au second ordre en c, par rapport à la formule hydrogénoïde (16) ; avec la fonction du type de Kittel et Mitchell il vient

$$E = -\frac{m\,\varepsilon^4}{2\hbar^2}\left[\left(\frac{1}{K} + \frac{5}{16}c\right)^2 + \frac{3c^2}{16^2} + \ldots\right]$$

mais la différence avec E donnée par (16) reste inférieure aux erreurs expérimentales sur K et K_0.

B) *Molécule hydrogénoïde*. Pour une étude de la polarisabilité électronique du piège H_2^+, j'ai utilisé une fonction d'essai du type (23) multipliée par un facteur $(1 + qz/a)$. Comme il fallait s'y attendre, en l'absence de champ appliqué la meilleure fonction de ce type est celle obtenue pour $q = 0$.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Bube (R. H.), *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 655.
[2] Bube (R. H.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 70.
[3] Curie (D.), *Thèse*, Paris, Masson, 1951, p. 15.
[4] Curie (D.), *Thèse*, Paris, Masson, 1951, p. 25.
[5] Curie (D.), *Thèse*, Paris, Masson, 1951, p. 43-44.
[6] Garlick (G. F. J.), Cornell Symposium, Wiley, 1948, p. 108-109.
[7] Gillson (G. L.), *J. Opt. Soc. Amer.*, 1954, **44**, 341.
[8] Hanle (W.), Communication Garmisch-Partenkirchen, septembre 1956. Martin (W.), Dissertation Giessen, 1956.
[9] Hoogenstraaten (W.), *J. Electrochem. Soc.*, 1953, **100**, 356.
[10] Krylova (H. V.), *Dokl. Acad. Sc.*, U. R. S. S., 1952, **85**, 181.
[11] Smith (A. W.) et Turkevich (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 306.
[12] Wallick (G. C.), *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 375.
[13] Curie (G.) et Curie (D.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 199.
[14] Vasileff (H. D.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 891.
[15] Curie (D), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 699.
[16] Prener (J. S.) et Williams (F. E.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 667.
[17] Bethe (H. A.), *R. L. Report*, 1942, 43-12.
[18] Mott (N. F.) et Gurney (R. W.), Electronic processes in ionic crystals, Oxford, 1950, p. 12, 85, 162 et 166.
[19] Simpson (J. H.), *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A **197**, 269.
[20] Lehovec (K.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 253.
[21] Curie (D.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **238**, 579 ; *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 920 ; *British J. Appl. Phys.*, 1955, **6**, suppl. 4, S 88.
[22] Pekar (S. I.), *J. Phys.*, U. R. S. S., 1946, **10**, 341 ; *J. Exper. Theor. Phys.*, U. R. S. S., 1948, **18**, 481 ; 1952, **22**, 641.
[23] Kittel (C.) et Mitchell (A. H.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 1488.
[24] Anselme (A. I.) et Korovine (L. I.), *J. Techn. Phys.*, U. R. S. S., 1955, **25**, 2044.
[25] Curie (D.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 16.
[26] Friedel (J.), *Physica*, 1954, **20**, 998.
[27] Kröger (F. A.) et Meyer (H. J. G.), *Physica*, 1954, **20**, 1149.
[28] Broser (I.) et Warminsky (R.), *Z. Physik*, 1952, **133**, 356.
[29] Bube (R. H.), *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 18.
[30] Lambe (J.) et Klick (C. C.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 663.
[31] Pauling (L.) et Wilson (E. B.), Introduction to Quantum Mechanics, Mc-Graw-Hill, 1935, p. 327-340.
[32] Finkelstein (B. N.) et Horowitz (G. E.), *Z. Physik*, 1928, **48**, 118.
[33] Hylleraas (E. A.), *Z. Physik*, 1931, **71**, 739.
[34] Flügge (S.), Handbuch der Physik, Kristallphysik I, VII, 1, Springer, 1955.
[35] Garlick (G. F. J.) et Mason (D. E.), *J. Electrochem. Soc.*, 1949, **96**, 90.
[36] Curie (D.), *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 670.
[37] Bowers (R.) et Melamed (N. T.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1781.
[38] Grillot (E.), *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 138 et 513 ; *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, 624.
[39] Curie (M.) et Curie (D.), Questions actuelles en luminescence cristalline, Paris, 1956, éd. Revue d'Optique, p. 19-22.
[40] Kröger (F. A.) et Vink (H. J.), Communication Garmisch-Partenkirchen, septembre 1956.

COVARIANCE RELATIVISTE A LA BASE DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

III.

ADAPTATION A NOTRE FORMALISME [4] DE LA THÉORIE DE VON NEUMANN [7]. LE PROBLÈME DE L'IRRÉVERSIBILITÉ MACROSCOPIQUE.

Par M. O. COSTA DE BEAUREGARD,
Institut Henri-Poincaré, Paris.

I. Introduction. — Nous poursuivons ici le développement de la forme totalement covariante relativiste, mais non superquantifiée, de la mécanique ondulatoire, exposée dans deux précédentes études [4]. En ce qui concerne la forme superquantifiée de cette théorie, nous adhérons entièrement au beau formalisme que développe en ce moment R. Potier [9].

L'une des clés de notre théorie est de ne définir le produit scalaire hermitien, et par conséquent l'espace de Hilbert, que pour l'ensemble des solutions de l'équation des ondes. Que la particule associée à l'onde soit libre ou plongée dans un champ imposé, nous définissons le produit scalaire hermitien de deux ondes φ (fonctions de 4 variables liées par l'équation des ondes) au moyen de l'intégrale triple, invariante relativiste et conservative, étendue à une hypersurface arbitraire du genre espace,

$$< \varphi^a|\varphi^b > = < \varphi^b|\varphi^a >^* = i\iiint_\sigma \varphi_a\, a^\lambda\, \varphi^b\, d\sigma_\lambda, \quad (1)$$

où les a^λ désignent les 4 matrices de spin du φ [1].

L'expression de la norme correspondant à la formule (1) est évidemment

$$\|\varphi\|^2 \equiv < \varphi|\varphi > = i\iiint_\sigma \varphi\, a^\lambda\, \varphi\, d\sigma_\lambda\,; \quad (2)$$

il est bien connu que, sauf dans le cas du spin 1/2 (théorie de Dirac), cette norme n'est pas définie positive ; toutefois, la séparation des φ en deux classes, ceux à norme positive et ceux à norme négative, est invariante relativiste, et, pour chacune des deux classes séparément, la théorie habituelle de l'espace de Hilbert est possible. Nous n'avons pas examiné ce qu'il convient de dire exactement pour le cas frontière exceptionnel où la norme est nulle.

[1] Lorsqu'il y a un champ extérieur imposé, l'on sait [6, 4] que les intégrales réciproques de Fourier ne peuvent être définies de manière covariante relativiste qu'au moyen d'intégrales quadruples ; ces intégrales sont essentielles à la théorie de Feymann [5]. Toutefois, R. Potier nous a fait observer, à juste titre, qu'en les introduisant, nous nous écartions de notre principe de n'utiliser que des fonctions solutions de l'équation des ondes, et que l'usage des ondes planes en théorie de la particule non libre est au moins partiellement responsable des divergences de la théorie.
En bref, le formalisme des intégrales de Fourier quadruples, pour la particule non-libre, est suggestif et commode, mais probablement inessentiel. Pour cette raison, nous basons toute notre étude d'aujourd'hui sur l'intégrale triple (1).

II. Adaptation à notre formalisme de la théorie de la mesure physique de J. Von Neumann [7]. — Soit une variété linéaire fermée (v. l. f.) (E) sous-tendue par un ensemble de solutions φ de l'équation des ondes, E le projecteur correspondant.

D'après l'axiomatique de Von Neumann [7], à E est associée biunivoquement une certaine opération de mesure qu'on peut effectuer sur le φ. Celle-ci est assimilée à une *question bien posée* au φ par l'appareillage, question susceptible des seules réponses *oui* ou *non*, respectivement figurées par les valeurs propres 1 et 0 du projecteur E.

En général, lorsqu'on s'est donné arbitrairement d'une part la solution $\varphi(x)$, $x = x_1, x_2, x_3, x_4$, de l'équation des ondes, et d'autre part la v. l. f. (E) ou, ce qui revient au même, le projecteur E, le φ n'est fonction propre ni de E, ni du projecteur complémentaire $1 - E$; il revient au même de dire que φ n'est ni contenue dans (E), ni orthogonale à (E) ou contenue dans (1) — (E) ; la v. l. f. (1) désigne ici l'espace de Hilbert tout entier. Soit alors Φ le projecteur élémentaire associé à φ, et considérons l'expression aux diverses formes, toutes utiles,

$$W_E = < \varphi|E|\varphi > = \|E\varphi\| = \Sigma c^*_i\, c_i$$
$$= \Sigma < \varphi_i|\Phi|\varphi_i > = \text{trace } E\Phi = \text{trace } \Phi E\,; \quad (3)$$

pour passer de la première à la seconde forme, il suffit de se souvenir des propriétés d'hermiticité et d'itération ($E^2 = E$) des projecteurs ; les expressions suivantes se démontrent aisément si l'on se donne une base orthogonale complète φ_i dans (E) ; les c_i désignent les coefficients du développement du φ sur cette base.

L'expression W_E jouit des deux propriétés suivantes :

$$0 \leqslant W_E \leqslant 1, \quad (4)$$

$$W_{1-E} = < \varphi|1 - E|\varphi >$$
$$= < \varphi|\varphi > - < \varphi|E|\varphi > = 1 - W_E\,; \quad (5)$$

il est donc permis de *poser en principe* que W_E *représente la probabilité d'une réponse « oui » à la question « E ? », et* $1 - W_E \equiv W_{1-E}$ *la probabilité d'une réponse « non » à cette même question.*

La question « E ? » peut être posée soit en prédiction, soit en rétrodiction, c'est-à-dire : *le φ étant donné avant son interaction avec l'appareil de mesure caractérisé par E, quelle est la probabilité pour que le nouveau φ émergeant de l'opération de mesure soit contenu dans* (E) ? Ou bien : *le φ étant donné après son interaction avec l'appareil de mesure caractérisé par E, quelle est la probabilité pour que l'ancien φ incident sur l'appareil de mesure ait été contenu dans* (E) ? Les deux problèmes sont exactement symétriques ; le premier fait intervenir les ondes retardées divergeant du dispositif de mesure, et le second les ondes avancées convergeant sur le dispositif de mesure.

Dans le cas général où $W \neq 0$ et $\neq 1$, l'opération de mesure provoque une transition quantique. Le nouveau φ (cas de la prédiction) ou l'ancien φ (cas de la rétrodiction) est, avec l'alternative possible, caractérisé par les formules,

$$\textit{réponse}\ \text{oui} : \quad W'_E = 1 \quad \text{ou} \quad \varphi' = E\varphi', \tag{6}$$

$$\textit{réponse}\ \text{non} : \quad W'_E = 0 \quad \text{ou} \quad E\varphi' = 0. \tag{7}$$

III. **Application au problème de la mesure d'une grandeur physique.** — Il semble inévitable de postuler que les valeurs que peut prendre une grandeur mesurable sont essentiellement des nombres réels, dont le domaine des valeurs s'étend en général de $-\infty$ à $+\infty$. Soit alors $W(r_1, r_2)$ la probabilité d'une réponse affirmative à la question : « La valeur r de telle grandeur $\mathcal{R}$ est-elle comprise dans l'intervalle r_1, r_2, avec $r_1 \leqslant r_2$? » D'après le principe de l'addition des probabilités partielles, et si r_1, r_2, r_3 désignent trois nombres formant une suite non décroissante, on doit avoir

$$W(r_1, r_3) = W(r_1, r_2) + W(r_2, r_3) ; \tag{8}$$

d'après la définition même de la probabilité, l'on doit avoir

$$W(-\infty, +\infty) = 1. \tag{9}$$

Si ces conditions sont satisfaites, on sait définir une *fonction de distribution* telle que

$$W(r_2) \geqslant W(r_1) \quad \text{si} \quad r_2 > r_1, \tag{10}$$

$$W(-\infty) = 0, \qquad W(+\infty) = 1, \tag{11}$$

et telle qu'on ait identiquement

$$W(r_1, r_2) = W(r_2) - W(r_1). \tag{12}$$

D'après ce qui précède, nous devons associer à la question considérée un projecteur variable $E(r_1, r_2)$, et par conséquent, à la fonction de distribution $W(r)$, une famille continue de projecteurs $E(r)$ satisfaisant aux conditions

$$E(r_2) \geqslant E(r_1) \quad \text{si} \quad r_2 > r_1, \tag{13}$$

$$E(-\infty) = 0, \qquad E(+\infty) = 1, \tag{14}$$

de telle manière que nous puissions poser

$$W(r) \equiv \langle \varphi|E(r)|\varphi \rangle = \|E(r)\,\varphi\| = \text{trace}\ E(r)\ \Phi. \tag{15}$$

Mais une telle famille de projecteurs caractérise, selon Von Neumann [7], un opérateur linéaire hermitien R satisfaisant à la définition symbolique

$$R \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} r\, \mathrm{d}E(r), \tag{16}$$

ou, plus explicitement, l'intégrale étant une intégrale de Stieltjes et les deux fonctions φ appartenant à l'espace de Hilbert,

$$\langle \varphi^a|R|\varphi^b \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} r d \langle \varphi^a|E(r)|\varphi^b \rangle. \tag{17}$$

Par définition même, la valeur moyenne probable de la grandeur $\mathcal{R}$ produite par la mesure correspondante sera

$$\bar{r} = \int_{-\infty}^{+\infty} r\, dW(r), \tag{18}$$

c'est-à-dire

$$\bar{r} = \langle \varphi|R|\varphi \rangle. \tag{19}$$

Exemples d'application. — Considérons le problème de la localisation d'un corpuscule à la traversée d'une hypersurface du genre espace σ, c'est-à-dire à un « pseudo-instant » σ : nous pouvons carroyer σ au moyen de 3 familles continues de surfaces coordonnées, repérées par les valeurs monotones de 3 paramètres réels variant de $-\infty$ à $+\infty$, et nous ramener ainsi au schéma général précédent. Évidemment, les 3 opérateurs hermitiens ainsi introduits seront beaucoup plus compliqués que les $x \times$ valables dans le cas où σ est un hyperplan rapporté à des coordonnées cartésiennes.

Un autre exemple sera, dans le cas d'un corpuscule libre, la mesure de 3 des 4 composantes de l'impulsion-énergie (dont la longueur est imposée). Cette mesure ne peut pas être considérée comme faite dans un pseudo-instant sans épaisseur : elle nécessite, par exemple, le passage du corpuscule à travers deux ouvertures séparées par un intervalle du genre temps. Mais, ceci étant admis, le schème général est celui précédemment défini.

IV. **Introduction des collectifs.** — Soit toujours Φ le projecteur élémentaire associé à la solution $\varphi(x)$ de l'équation des ondes, et considérons une base orthogonale complète formée par de tels φ. A chaque φ_i attachons un poids statistique ϖ_i,

$0 \leqslant \varpi_i \leqslant 1$, et définissons, avec Von Neumann [7], l'opérateur statistique

$$S \equiv \Sigma \varpi_i \Phi_i ; \tag{20}$$

si les ϖ_i ne sont pas tous égaux entre eux, S n'est pas un projecteur ; mais c'est un opérateur à valeurs propres ϖ_i toutes ponctuelles et positives (comme on le voit en comparant (20) à (16)), c'est-à-dire, d'après la théorie générale [7], un opérateur hermitien *complètement continu* et *défini positif*.

En probabilités normées, l'on a

$$0 < \varpi_i < 1, \qquad \Sigma \varpi_i = 1 ; \tag{21}$$

l'on voit alors, en se souvenant que la trace d'un projecteur élémentaire Φ vaut 1, que l'opérateur statistique est normé suivant

$$\text{trace } S = 1. \tag{22}$$

Si les ϖ_i sont tous différents entre eux, c'est-à-dire si toutes les valeurs propres de S sont simples, le collectif est dit *complètement séparable*. Si plusieurs ϖ_i sont égaux entre eux, la valeur propre ϖ_i est multiple, et le sous-collectif des ϖ_i correspondant est dit *inséparable* ; le sous-opérateur $\varpi_i \Sigma \Phi_i$ est le projecteur attaché à la v. l. f. des φ_i ; à lui seul, ce cas (courant lors d'une mesure) justifie l'introduction des collectifs. Dans le cas extrême d'un mélange à poids égaux d'un système complet de fonctions orthonormales de l'espace de Hilbert, l'on dit le collectif *complètement inséparable* ; l'opérateur statistique d'un tel collectif est l'opérateur unité ; en probabilités normées, il sera affecté d'un coefficient infiniment petit.

Supposons qu'on pose, soit en prédiction, soit en rétrodiction, la même question « E ? » à tous les systèmes d'un collectif. La probabilité d'une réponse *oui* sera

$$W_E = \Sigma \varpi_i \text{ trace } \Phi_i E = \Sigma \text{ trace } \varpi_i \Phi_i E, \tag{23}$$

c'est-à-dire

$$W_E = \text{trace } SE = \text{trace } ES ; \tag{24}$$

s'il s'agit de la mesure numérique d'une grandeur physique, on aura pour la fonction de distribution,

$$W(r) = \text{trace } SE(r) = \text{trace } E(r) S \tag{25}$$

et, pour la valeur moyenne probable,

$$\bar{r} = \text{trace } SR = \text{trace } RS. \tag{26}$$

V. Équivalence entre les principes macroscopiques de l'entropie croissante et des ondes retardées. — Théorème. — *Étant donné un collectif de solutions de l'équation des ondes caractérisé par un opérateur statistique S et une opération de mesure physique soit antérieure, soit postérieure, caractérisée par un projecteur E, l'opérateur statistique S' du collectif créé à partir de S soit en prédiction, soit en rétrodiction, par la transition de mesure, a toutes ses valeurs propres ϖ'_i inférieures à la plus grande valeur propre p de S.*

En effet, le poids statistique du cas pur φ'_i est, soit en prédiction, soit en rétrodiction,

$$\varpi'_i = \text{trace } S\Phi'_i = < \varphi'_i | S | \varphi'_i >. \tag{27}$$

Remplaçant S par sa définition (20), et introduisant les coefficients du développement du φ'_i sur les φ_i, l'on peut écrire successivement

$$\varpi'_i = \sum_j \varpi_j < \varphi'_i | \Phi_j | \varphi'_i > = \sum_j c^*_{ij} c_{ij} \varpi_j ; \tag{28}$$

majorant tous les ϖ_i par leur borne supérieure p et tenant compte de l'identité

$$\Sigma c^*_{ij} c_{ij} = 1, \tag{29}$$

il vient, comme on l'annonçait

$$\varpi'_i < p. \tag{30}$$

L'importance de ce résultat mérite un commentaire. Si l'on se donne un état initial du collectif caractérisé par des poids ϖ_i différents des diverses fonctions d'onde orthonormales φ_i, il est probable qu'une mesure effectuée ultérieurement sur ce collectif tendra à égaliser les poids ϖ'_i des nouvelles fonctions d'onde φ'_j : c'est la tendance vers l'homogénéité, bien connue de la mécanique statistique. Mais, si l'on suppose maintenant que le collectif en observation a émergé d'une opération de mesure effectuée sur un collectif antécédent, la formule (30) affirme que ce collectif antécédent était probablement plus homogène que celui qu'on a en mains ; cela est manifestement contraire aux faits expérimentaux.

Mais il est bien connu que le même paradoxe existe en calcul des probabilités et en mécanique statistique classiques. La preuve que l'usage en rétrodiction de la formule de probabilité convenant pour la prédiction n'y est pas satisfaisant, est la nécessité de recourir à la formule de probabilité des causes de Bayes, comportant un jeu de coefficients estimés *extrinsèquement* à l'évolution spontanée du système en étude. Or, que sont les coefficients arbitraires de Bayes, sinon une manière de tenir compte de l'interaction du système en étude avec le reste de l'univers ? Il apparaît donc qu'une application brutale de la statistique à l'évolution interne d'un système est satisfaisante en prédiction, mais non pas en rétrodiction ; *en rétrodiction, l'on n'a pas le droit de négliger l'interaction du système en étude avec le reste de l'univers.*

La même situation se retrouve en mécanique statistique proprement dite, la discussion correspondante étant au fond celle qu'il faut faire pour résoudre le paradoxe bien connu de Loschmidt. Pour éviter le recours aux notions assez élaborées impliquées dans les diverses versions du « théorème H », raisonnons sur un modèle volontairement très schématisé. L'on sait que, pour étudier le

phénomène de la distribution uniforme des petites planètes sur leur orbite commune, Poincaré [8] idéalise le problème en supposant l'orbite circulaire, et en assimilant l'essaim à un fluide continu. Si a désigne le moyen mouvement et b la longitude initiale d'une petite planète, $f(a, b)$ la densité de distribution attachée au point a, b, Poincaré remarque que, quelle que soit la fonction f supposée simplement continue, l'expression

$$M(t) \equiv \iint e^{i(at+b)} f(a, b) \, da \, db$$

tend vers zéro lorsque le temps $t \to +\infty$; autrement dit, et par exemple, quelle que soit la loi de l'éclatement initial d'une grosse planète, l'essaim des petites planètes engendrées tendra vers l'homogénéité. Ce qui fait le paradoxe (non soulevé par Poincaré) c'est que, si $t \to -\infty$, $M(t) \to 0$ de la même manière. Devrons-nous conclure de là que la grosse planète observée à l'instant zéro est née du rassemblement d'un essaim homogène de petites planètes ? Évidemment non. Mais il est clair que la seule manière d'écarter le paradoxe est de *poser en principe* que la mécanique statistique est faite pour être appliquée telle quelle en prédiction, mais non en rétrodiction. *C'est dans ce postulat de base* (*souvent implicite*), *et nulle part ailleurs, que réside l'irréversibilité décrite par la mécanique statistique.* Quant à l'interprétation physique de cette *règle impérative d'emploi*, elle est manifeste : la situation hétérogène observée à l'instant *zéro* n'est jamais donnée par l'évolution spontanée du système (c'est ce qu'on vient de dire), mais elle résulte toujours de l'interaction momentanée de ce système avec un autre système. La conclusion est donc exactement la même que celle précédemment donnée à propos du calcul abstrait des probabilités.

Envisagée sous l'aspect de l'interaction pendant une durée Δt finie entre deux systèmes, antérieurement et postérieurement séparés, la précédente *règle d'emploi* de la mécanique statistique équivaut à un *principe des actions retardées* : l'interaction momentanée *donne* chacun des deux systèmes dans un état improbable qui est le début d'une évolution, elle ne les *cueille* pas dans un état improbable qui serait le terme d'une évolution. Autrement dit, *lorsque la mécanique statistique déduit, classiquement, la loi de l'entropie croissante, elle le fait en s'appuyant* (*généralement sans le dire*) *sur le principe des actions retardées.* Mais, réciproquement, sous son aspect présentement discuté, *la loi des actions retardées est à son tour conséquence du principe de l'entropie croissante*, car le choc des deux systèmes considérés tend à réaliser l'équipartition des énergies cinétiques (évaluées dans le référentiel du centre de gravité).

Nous sommes ainsi préparés à l'idée que *les deux principes, macroscopiques, de l'entropie croissante et des actions retardées, sont mutuellement équivalents, l'un quelconque d'entre eux pouvant être déduit de l'autre. Or c'est exactement là le résultat contenu dans la démonstration qui aboutit à la formule* (30) *de Von Neumann.* Si nous raisonnons en prédiction, nous utilisons par hypothèse les ondes retardées, et nous concluons à la loi de la croissance de l'entropie [2] ; le principe des ondes retardées s'applique aux intervalles de temps pendant lesquels le système évolue spontanément, la loi de l'entropie croissante aux extrémités des intervalles de transition, ou d'interaction avec l'appareillage. Si, au contraire, nous raisonnons « aveuglément » [11] en rétrodiction, nous utilisons par hypothèse les ondes avancées, et nous concluons à une loi de décroissance de l'entropie.

En bref, *dès l'instant où l'on raisonne sur des ondes quantifiées, l'on démontre, en théorie des collectifs de Von Neumann, l'équivalence entre les deux principes des ondes retardées et de l'entropie croissante.* Si l'on remarque que la mécanique de base n'est plus aujourd'hui la mécanique newtonienne, mais bien la mécanique ondulatoire, l'on verra là une démonstration très générale de l'équivalence des deux principes de l'entropie croissante et des actions retardées (qui résultait, en théorie classique, des arguments purement épistémologiques donnés plus haut).

VI. **La description minkowskienne des phénomènes et l'équivalence entre information et entropie.** — Il ressort clairement de ce qui précède que la réponse à l'argument de Loschmidt et à tous les paradoxes similaires (qui sont, techniquement parlant, absolument inattaquables) réside en l'expression de deux faits physiques :

A. *Aucun système partiel n'est suffisamment isolé du reste de l'univers* (*et en particulier de l'expérimentateur*) *pour laisser libre cours à la symétrie entre passé et futur des lois élémentaires.*

B. *Si toutes les évolutions partielles ont la même flèche* (*bien connue*), *en vertu de laquelle un état très improbable se défait spontanément, mais ne se fait pas spontanément, c'est essentiellement parce que toutes ces évolutions partielles subissent l'empreinte de l'évolution du tout de l'univers.*

Un autre manière de dire la même chose est que l'irréversibilité des phénomènes s'exprime non dans leurs lois élémentaires d'évolution, mais dans leurs conditions aux limites globales : *remonter à l'origine de l'irréversibilité, c'est donc reculer jusqu'à la considération du tout de l'univers.* Le phénomène de l'irréversibilité physique offre un exemple carac-

(2) Introduire explicitement l'entropie dans les formules ne fait qu'alourdir le calcul sans ajouter rien de substantiel sous l'angle de la discussion actuelle. Le lecteur intéressé pourra se référer au calcul de J. von Neumann [7, chap. V, § 3].

téristique d'une détermination de la partie par le tout.

Notre théorie étant essentiellement covariante relativiste, nous sommes obligés d'employer un langage minkowskien. Là où un Poincaré se demandait encore pourquoi l'univers va, dans le temps, vers ses états les plus probables et n'en vient pas, nous devons rejeter ce langage prérelativiste devenu inadéquat. Dans l'espace-temps de Minkowski, nous avons une succession (largement arbitraire) d'hypersurfaces σ du genre espace, et le fait est que celles-ci sont ordonnées suivant des valeurs monotones de l'entropie. La question est alors « Pourquoi le temps des expérimentateurs, et, plus généralement, celui des êtres doués de psychisme et capables d'action, explore-t-il la 4e dimension de l'espace-temps dans le sens qui fait apparaître l'entropie comme croissante et les ondes comme retardées, et non pas dans le sens contraire ? »

Il est possible de formuler un principe qui rende compte de cet état de choses, et, cela, grâce à l'équivalence entre information et entropie élucidée notamment par L. Brillouin [2] et par J. Rothstein [10] (et, du reste, directement évidente sur les formules de la théorie de Von Neumann). L. Brillouin a montré que toute information acquise dans une expérience macroscopique doit être payée de la dépense d'une « néguentropie » naturellement existante au moins égale. Réciproquement, la possession d'une certaine quantité d'information permet d'effectuer un acte physique entraînant une diminution de l'entropie existante, mais la « néguentropie » ainsi produite est toujours inférieure à l'information dépensée à cet effet. Il n'est pas interdit de penser (et L. Brillouin lui-même l'a suggéré) que ce modèle « cybernétique » représente un schéma simplifié du fonctionnement d'un être vivant doué de psychisme.

L'énoncé du principe que nous cherchions saute alors aux yeux : *c'est un principe de croissance de l'information d'origine expérimentale macroscopique.* Ainsi, c'est par définition même que les êtres doués de psychisme, et en particulier les physiciens expérimentateurs, sont *obligés* d'explorer dans le sens descendant la courbe de la néguentropie universelle. C'est ce qu'avait déjà dit Boltzmann [1], dans un temps où l'on ne connaissait encore ni la théorie de la relativité, ni la cybernétique.

Manuscrit reçu le 14 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Boltzmann (L.), Leçons sur la théorie des gaz (trad. Gallotti), Paris, 1902, ch. VII § 89 et 90.
[2] Brillouin (L.), Science and Information Theory, New-York, 1956.
[3] Costa de Beauregard (O.), *C. R. Acad. Sc.*, 1955, **241**, 1721 ; 1956, **243**, 1728 et 1838.
[4] Costa de Beauregard (O.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 770-780 et 1956, **17**, 872-875.
[5] Feynman (R. P.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 749-759 et 769-789.
[6] Lévy (M.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **204**, 149.
[7] Neumann (J. von), Les fondements mathématiques de la mécanique quantique (trad. Proca), Paris, 1946.
[8] Poincaré (H.), Calcul des probabilités (2e éd.), Paris, 1912, chap. VII, n° 93.
[9] Potier (R.), *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 688-692 ; *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 470, 878, 1694, 1961 ; *J. Physique Rad.*, (sous presse).
[10] Rothstein (J.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 135.
[11] Watanabe (S.), *Rev. Mod. Physics*, 1955, **27**, 26-39, 40-76, 179-186.

L'INDIVIDUALISATION DE LA MATIÈRE DANS LES PHÉNOMÈNES DE DIFFUSION

Par CHARLES BORY,
Maître de Conférence à la Faculté des Sciences de Poitiers.
École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique.

Le phénomène de la diffusion d'une substance dans une autre s'observe dans un grand nombre de circonstances et il a été l'un des premiers à solliciter une interprétation moléculaire. Celle-ci conduit à l'idée de la diffusion d'un milieu matériel dans lui-même, le chassé-croisé entre molécules devant tout aussi bien se faire pour des molécules identiques que pour des molécules différentes.

On sait que, appliquant cette idée de la diffusion d'un gaz dans lui-même, Maxwell a établi une théorie expliquant d'une façon ingénieuse les effets de viscosité et de conductibilité thermique et les relations qu'ils ont entre eux.

La théorie de Maxwell, ainsi que les perfectionnements qui lui ont été apportés par la suite, se tiennent dans le discontinu, ils supposent la structure moléculaire et s'appuient sur la statistique. En vue d'applications à la diffusion par turbulence où la structure discontinue du fluide n'apparaît pas et devient difficile à mettre en œuvre, nous avons refait la théorie de Maxwell en nous tenant entièrement dans le continu. Nous avons présenté dans un mémoire précédent (1) nos résultats et quelques-unes de leurs applications aux écoulements turbulents, nous nous proposons dans le présent mémoire de développer dans une autre direction les conséquences des principes généraux de calculs présentés dans le premier mémoire.

Rappelons d'abord brièvement ces principes :

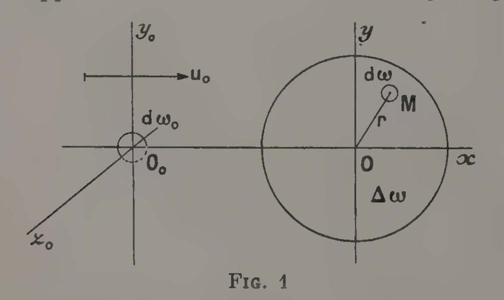


FIG. 1

Nous envisageons un écoulement fluide rapporté aux axes $O_0\,x\,y_0\,z_0$, la vitesse uniforme et constante u_0 est supposée parallèle à l'axe Ox. L'élément de volume $d\omega_0$, qui à l'instant origine est en O_0, a subi à l'instant t la translation $O_0O = u_0t = x$ qui l'a amené en O, mais la masse matérielle $\rho_0\,d\omega_0$ que renfermait cet élément s'est répandue dans un volume plus grand centré sur O de telle sorte que chaque élément $d\omega$ de ce volume en renferme la fraction $f\,d\omega$. Cette masse provenant de $d\omega_0$ se mélange dans $d\omega$ avec des masses provenant des éléments initialement voisins de $d\omega_0$, et c'est ce phénomène en quoi consiste la diffusion. Son origine physique peut être recherchée dans l'agitation moléculaire ou dans ces mouvements désordonnés que la mécanique des fluides appelle turbulence, mais sans faire aucune hypothèse sur la nature physique du phénomène nous pouvons écrire que f est une fonction de la position des points O_0, M et du temps. Si nous admettons que la diffusion s'effectue dans des conditions d'homogénéité et d'isotropie qui ne sont pas toujours remplies pour les écoulements turbulents, la position de M_0 n'intervient pas, tous les points M_0 étant équivalents en raison de l'homogénéité, et l'influence de M est entièrement définie par la distance $OM = r$ puisque la direction de ce rayon vecteur est indifférente en raison de l'isotropie supposée. Nous pouvons donc écrire que, à l'instant t, la masse que renferme l'élément $d\omega$ et qui à l'origine des temps était située dans $d\omega_0$ est :

$$dm = \rho_0\,d\omega_0\,d\omega\,f(r, t). \tag{1}$$

Si nous ne voulons étudier que la diffusion, il est commode de faire abstraction du mouvement général en rapportant le phénomène à des axes Oxyz entraînés à la vitesse de l'écoulement, le fluide peut alors être considéré comme immobile. Nous simplifierons encore en nous plaçant dans le cas simple d'une densité ρ_0 uniforme à l'instant zéro, et d'une diffusion qui ne se produirait que suivant une direction perpendiculaire à la vitesse d'écoulement, et que nous prendrons pour axe des y.

L'élément $d\omega_0$ est alors la tranche d'ordonnée y_0, d'épaisseur dy_0, et dont nous prendrons la surface de base égale à l'unité ; à l'instant 0 elle renferme la masse fluide : $dm_0 = \rho_0\,d\omega_0$, à l'instant t celle-ci s'est diffusée en se répartissant suivant une loi représentée par la courbe de la figure 2 : il y a symétrie par rapport à l'ordonnée d'origine y_0, et de part et d'autre une décroissance qui conduit à la valeur 0, atteinte effectivement ou pratiquement

(1) *Annales de Physique*, 1953, **8**, 313.

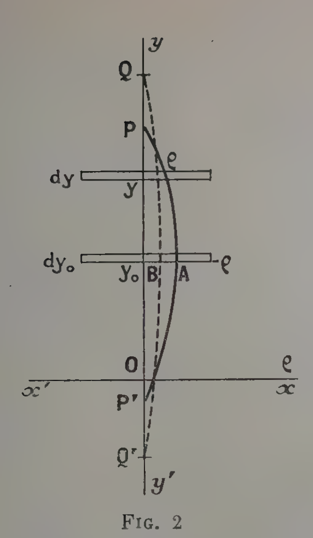


Fig. 2

au delà des points P′ et P. La masse qui appartenait primitivement à dy_0 et qui à l'instant t est dans dy d'ordonnée y (et toujours de 1 cm² de surface perpendiculaire à Oy) est :

$$dm = \rho_0\, dy_0\, dy\, f(y - y_0, t) \qquad (2)$$

la symétrie de la diffusion impose à la fonction f d'être paire en $y - y_0$ et la conservation de la masse entraîne la condition :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t)\, dy = 1 \qquad (3)$$

cette égalité devant être vérifiée quel que soit t. Cette condition (3), jointe au fait que f est paire en $y - y_0$, entraîne que la densité à un instant quelconque dans un élément dy quelconque est encore ρ_0. La densité que nous avions supposée uniforme à l'instant zéro dans toute la masse du fluide, conserve donc au cours du temps ce caractère d'uniformité et elle reste constante : dans un fluide dont la densité est uniforme à l'origine des temps la diffusion homogène et isotrope ne peut pas entraîner de variation de densité.

Lorsque le temps s'écoule, l'élément dy_0 perd une fraction de plus en plus grande de sa masse :

La courbe P′AP s'écrase progressivement, le point A se rapproche de l'axe, et les points P et P′ s'éloignent sur l'axe $y'y$ la matière diffusée s'écartant de plus en plus de son lieu d'origine. Une des hypothèses les plus simples pour représenter la déformation de la courbe est d'admettre qu'elle se produit suivant deux transformations affines, les ordonnées étant toutes multipliées par un même facteur g_1 et les abscisses par un même facteur g_2. g_1 et g_2 sont deux fonctions du temps, elles doivent être reliées par l'égalité $g_1\, g_2 = 1$ pour que l'aire de la courbe reste constante : celle-ci représente en effet la masse $\rho_0\, dy_0$ contenue à l'instant initial dans l'élément d'origine dy_0. La loi de distribution (2) ainsi particularisée devient :

$$dm = \rho_0\, dy_0\, dy . g(t)\, f[(y - y_0) . g(t)] \qquad (4)$$

la fonction f ne dépend plus que de la variable : $\alpha = (y - y_0) . g(t)$ avec g fonction du temps seulement.

Il est commode de normer la fonction f en posant:

$$f = \frac{F[y - y_0, t]}{\int_{-\infty}^{+\infty} F[h, t]\, dh} = G(t) . F[y - y_0, t]$$

en désignant par $G(t)$ l'inverse de la fonction du temps définie par l'intégrale du dénominateur. F n'est plus assujettie qu'à être paire en $y - y_0$. La loi de distribution s'écrit alors :

$$dm = \rho_0\, dy_0\, dy\; G(t)\; F[y - y_0, t] \qquad (2')$$

et sous sa forme particularisée (4) :

$$dm = \frac{\rho_0}{K_0}\, dy_0\, dy\; g(t)\; F[(y - y_0) . g(t)]. \qquad (4')$$

On a posé : $K_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha)\, d\alpha$, K_0 est un facteur numérique qui ne dépend que de la forme de la fonction F.

Enfin, dans les applications que nous avons faites de la théorie de la diffusion aux phénomènes de frottements internes et de transmission thermique, nous avons été amené à expliciter la fonction $g(t)$ pour laquelle la représentation correcte des phénomènes impose d'être : $g(t) = 1/\sqrt{At}$ où A est une constante.

Équation de condition pour la fonction F. — *A priori* la fonction F peut être quelconque [2], nous allons voir que, s'il est admis que la matière qui diffuse est individualisable, elle est assujettie à vérifier une équation intégrale très restrictive.

Soit $\rho_0\, dy_0$ la masse contenue à l'instant zéro dans l'élément d'ordonnée y_0, à l'instant t cette masse s'est répartie de façon qu'un élément quelconque dy d'ordonnée y en renferme la partie :

$$dm = \rho_0\, dy_0\, dy\, f(y - y_0, t)$$

ce qui correspond à la fraction :

$$1/n = dy_0\, f(y - y_0, t)$$

de sa masse totale. Laissons se poursuivre la diffusion pendant une durée t_1 au delà de l'instant t, la durée totale du phénomène devenant $T = t + t_1$. Écoulée cette durée t_1, l'élément dY d'ordonnée Y renferme en provenance de dy la masse :

$$dM = \rho_0\, dy\, dY\, f(Y - y, t_1)$$

masse qui se trouvait à l'instant t dans l'élément dy : nous appliquons la formule 2 avec pour origine des temps l'instant t.

De cette masse dM la fraction $1/n$ se trouvait à l'instant zéro dans l'élément dy_0, puisque la fraction $1/n$ de la masse *totale* de dy à l'instant t lui est venue de dy_0 : on peut donc dire que à l'ins-

[2] Elle doit être paire, ainsi que nous l'avons déjà dit, et évidemment rendre convergentes les intégrales que nous aurons à utiliser.

tant $T = t + t_1$ l'élément $\mathrm{d}Y$ renferme une masse : $\frac{1}{n}\,\mathrm{d}M$ qui était contenue primitivement dans $\mathrm{d}y_0$ et qui lui est parvenue par l'intermédiaire de $\mathrm{d}y$. La masse totale contenue à l'instant T dans $\mathrm{d}Y$, qui se trouvait à l'instant zéro dans $\mathrm{d}y_0$, peut s'obtenir en additionnant ce qui lui est parvenu par l'intermédiaire de tous les éléments $\mathrm{d}y$ possibles, elle est donc :

$$\int_{y=-\infty}^{y=+\infty} \frac{\mathrm{d}M}{n} = \rho_0\,\mathrm{d}y_0\,\mathrm{d}Y \int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t)\,.\,f(Y - y, t_1)\,\mathrm{d}y.$$

Cette masse peut par ailleurs s'obtenir par application de la loi générale de distribution (2) entre les instants 0 et T ; en égalant les deux valeurs de cette masse on obtient :

$$f(Y - y_0, T) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t)\,.\,f(Y - y, t_1)\,\mathrm{d}y \quad (5)$$

la fonction $f(h, t)$ devant être paire en h et remplir la condition (1).

Si nous posons : $1/G(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} F[h, t)\,\mathrm{d}h$ et remarquons que $T = t + t_1$ l'équation intégrale devient :

$$G[t + t_1]\,F[Y - y_0, t + t_1] = G(t)\,G(t_1) \int_{-\infty}^{+\infty} F[y - y_0, t]\,F[Y - y, t_1]\,\mathrm{d}y \quad (6)$$

F n'est plus assujettie qu'à être paire en h.

Enfin si nous particularisons en posant :

$$f(y - y_0, t) = f[(y - y_0)\,g(t)] = \frac{1}{K_0\sqrt{At}}\,F\left[\frac{y - y_0}{\sqrt{At}}\right]$$

l'équation s'écrit :

$$\frac{1}{\sqrt{A(t + t_1)}}\,F\left[\frac{Y - y_0}{\sqrt{A(t + t_1)}}\right] = \frac{1}{\int_{-\infty}^{+\infty} F(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha}\cdot\frac{1}{\sqrt{At}\,.\sqrt{At_1}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} F\left[\frac{y - y_0}{\sqrt{At}}\right].\,F\left[\frac{Y - y}{\sqrt{At_1}}\right]\mathrm{d}y. \quad (7)$$

Si la fonction F vérifie les équations (6) ou (7) il est possible de suivre au cours du temps la marche de la matière qui diffuse, l'individualisation ayant été faite à l'origine des temps on peut dire où est, à un instant quelconque, telle fraction de la masse qui était dans un élément de volume donné au temps zéro. Cela correspond bien à la façon que nous avons de penser la matière constituant un fluide, dont nous concevons que les différentes parties se mélangent tout en conservant leur individualité. Mais il est possible de considérer une répartition définie par une fonction F ne vérifiant pas l'équation, il faut alors renoncer à suivre dans le temps la marche de ce qui évolue, et qui ne peut plus être pensé de la façon courante dont nous pensons une matière. De ce qui était dans l'élément initial on peut déduire pour tout instant postérieur une répartition définissant l'état actuel du phénomène, mais cet état actuel ne permet pas de trouver par application de la *même loi* ce qui sera plus tard.

Envisageons par exemple un faisceau de rayons lumineux parallèles tombant sur une fente de largeur Δy_0, et pensons le flux lumineux à la façon d'une matière qui serait répandue dans le petit volume $\Delta x_0\,.\,\Delta y_0$ avec une densité uniforme ρ_0.

Ce petit volume atteint l'abscisse x_1 au temps $t_1 = x/c$, si c est la célérité de la lumière, et le flux : $\varphi_0 = \rho_0\,\Delta x_0\,\Delta y_0$ se trouve réparti dans la bande d'épaisseur $\Delta x_1 = \Delta x_0$ de façon que le volume $\Delta x_1\,\mathrm{d}y_1$ à l'ordonnée y_1 en renferme la quantité :

$$\mathrm{d}\varphi = \varphi_0\,\mathrm{d}y_1\,G(t_1)\,F[y_1, t_1]$$

avec

$$1/G(t_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} F[y, t_1]\,\mathrm{d}y$$

car évidemment la somme des $\mathrm{d}\varphi$ doit être égale à φ_0.

Remarquons que cette façon d'écrire est purement descriptive et que nous ne faisons aucune hypothèse sur la nature physique du phénomène.

Nous pourrions procéder de même pour décrire ce qui se passe à la distance x_2, à l'instant t_2, et nous définirions ainsi les fonctions F et G dont nous pourrions obtenir les valeurs numériques par application du principe d'Huygens, après des calculs assez laborieux mais classiques.

Supposons maintenant qu'ayant obtenu ainsi les fonctions F et G nous appliquions la transformation qu'elles définissent pour calculer le phénomène à la distance x_2 par addition de ce que produirait dans la bande Δx_2 tous les éléments de la bande Δx_1. Soit par exemple l'élément de volume $\Delta x_1\,\Delta y_1$ situé à l'ordonnée $|y_1|$ dans la bande Δx_1, et d'épaisseur : $\Delta y_1 = \Delta y_0$ il renferme le flux : $\Delta\varphi_1 = \varphi_0\,\Delta y_1\,G(t_1)\,F[y_1, t_1]$, appliquons la loi de diffusion pour savoir ce qu'il a envoyé dans l'élément $\Delta x_2\,\mathrm{d}y_2$ de coordonnées x_2, y_2, à l'instant t_2, c'est-à-dire écoulée la durée : $t_2 - t_1$ à partir de l'instant t_1, on a :

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1\,\mathrm{d}y_2\,G(t_2 - t_1)\,F[y_2 - y_1, t_2 - t_1]$$
$$= \varphi_0\,\mathrm{d}y_2\,G(t_1)\,G(t_2 - t_1)\,F[y_1, t_1]\,F[y_2 - y_1, t_2 - t_1]\,\Delta y_1$$

faisons maintenant la somme des $\Delta\varphi$ correspondant à tous les $\Delta y_1 = \Delta y_0$ de la bande Δx_1, nous obtenons quelque chose qui n'est pas le flux existant réellement dans l'élément en question à la suite du phénomène de diffraction, le calcul est incorrect [3].

La diffraction se produit en effet à partir de la fente originelle et non de la bande d'abscisses x_1. L'origine des temps a un sens expérimental. Le résultat n'en subsiste pas moins qu'il n'est pas

[3] Notons ici que la répartition de la lumière dans la diffraction dépend de la largeur de la fente diffractante, Δy_0 doit donc être petit mais fini, on doit supposer que sur la bande Δx_1 les intensités lumineuses varient peu sur l'étendue : $\Delta y_1 = \Delta y_0$, l'intégrale de l'équation (6) est alors remplacée par une série.

possible de traiter le flux lumineux comme une chose qui serait individualisable et dont on pourrait suivre le trajet de proche en proche.

L'équation intégrale (6) caractérise donc les lois de distribution qui permettent l'individualisation de ce qui évolue. Lorsque une loi de distribution, obtenue par un procédé quelconque théorique ou expérimental, ne vérifie pas cette équation, ce qui évolue n'est pas individualisable et ne peut pas être considéré à la façon courante dont nous considérons la matière. C'est ce qui arrive pour la lumière, ainsi qu'on le sait par ailleurs.

Il est utile de préciser la signification expérimentale de ce que nous venons de dire. Reportons-nous à la figure 3 et imaginons un courant fluide de

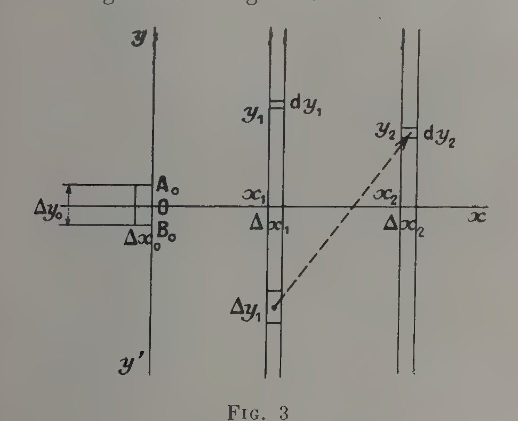


FIG. 3

vitesse uniforme et constante u_0 parallèle à l'axe Ox. Si nous cherchons à limiter l'écoulement à la tranche Δy_0 en disposant dans le plan $y'y$ un obstacle solide percé de la fente $B_0 A_0$, nous perturbons entièrement l'écoulement, et les calculs de diffusion que nous avons faits n'ont plus de sens. Nous devons supposer que l'écoulement se produit librement et que la matière contenue à l'instant t_1 dans l'élément Δy_1 par exemple, résulte de l'addition de ce qui a été diffusé dans cet élément par les divers éléments analogues à $B_0 A_0$ de l'axe $y'y$, la diffusion pour chacun de ces éléments étant réglée par une loi vérifiant l'équation intégrale (7).

Envisageons maintenant une onde lumineuse plane, de plan normal à l'axe des x, et proposons-nous de chercher la répartition à l'instant t_1 du flux lumineux contenu primitivement dans l'élément $\Delta x_0 \Delta y_0$, étant entendu que nous laissons l'onde se propager librement. Nous n'avons pas le droit d'affirmer que cette répartition est celle que montre le phénomène de diffraction car l'écran peut perturber l'écoulement de la lumière comme il le fait pour le courant fluide, mais si nous admettons cependant la loi de répartition que montre la diffraction il en résulte que le flux lumineux n'est pas individualisable.

En tout cas, quelles que soient les conclusions auxquelles pourraient conduire une discussion plus approfondie du phénomène optique, il n'en reste pas moins qu'une loi de répartition ne permettant pas l'individualisation est pensable.

Nous avons simplifié et schématisé et le phénomène mécanique et le phénomène optique pour ne pas être entraîné à des calculs compliqués qui n'auraient pu qu'alourdir l'exposé et rendre moins claire la suite des idées ; nous renvoyons à notre premier mémoire pour une esquisse de l'étude de la diffusion suivant les trois directions de l'espace.

L'interprétation probabilitaire. — Reprenons les raisonnements qui nous ont conduit à la loi de distribution des formules 1 et 2. Supposons que la matière contenue à l'instant origine dans l'élément initial dy_0 soit constitué par des granules de telle façon qu'il y ait ρ_0 granules par unité de volume. Nous pouvons écrire que la probabilité de retrouver l'un des granules à l'instant t dans l'élément dy d'ordonnée y, est :

$$p = dy\, f(y - y_0, t) \tag{8}$$

la fonction f devant remplir la condition :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t)\, dy = 1,$$

car si nous cherchons le granule en question à toutes les ordonnées possibles nous sommes sûr de le rencontrer. Considérons les $\rho_0\, dy_0$ granules contenues dans l'élément initial, nous pourrons dire que par effet statistique il s'en trouve :

$$dn = \rho_0\, dy_0\, dy\, f(y - y_0, t)$$

à l'instant t dans l'élément dy d'ordonnée y.

Envisageons maintenant la diffusion entre les instants 0 et t, puis entre les instants t et t_1. La probabilité pour qu'un granule déterminé G contenu à l'instant 0 dans l'élément dy_0 d'ordonnée y_0 soit à l'instant t dans l'élément dy d'ordonnée y, est

$$p = dy\, f(y - y_0, t).$$

La probabilité pour qu'un granule quelconque contenu à l'instant t dans dy soit au bout du temps t_1 dans l'élément $d\,Y$ d'ordonnée Y est :

$$p_1 = d\,Y\, f(Y - y, t_1).$$

La probabilité pour retrouver au temps $T = t + t_1$ le granule G dans l'élément $d\,Y$ après son passage au temps t dans l'élément dy est :

$$p = p \cdot p_1 = dy\, d\,Y\, f(y - y_0, t)\, f(Y - y, t_1),$$

et la probabilité pour que ce granule soit dans $d\,Y$ à l'instant T après avoir passé par l'un quelconque des éléments dy :

$$\Sigma P = d\,Y \int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t)\, f(Y - y, t_1)\, dy.$$

Or cette probabilité est donnée directement par la formule (8), d'où l'équation :

$$f(Y - y_0, t + t_1) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y - y_0, t)\, f(Y - y, t_1)\, dy.$$

On retrouve l'équation intégrale (5). Si dans la loi de probabilité on fait la particularisation qui nous a conduit à la formule (4'), on retrouve

l'équation intégrale (7). Or on peut vérifier que celle-ci a pour solution la fonction de Gauss : $F(\alpha) = e^{-\alpha^2}$, c'est-à-dire que la répartition des probabilités suivant la statistique classique, qui pose *a priori* le respect de l'individualité des particules, vérifie l'équation intégrale qui exprime la condition nécessaire et suffisante pour que ce qui diffuse, matière ou particules, soit individualisable.

Nous avons essayé de considérer la lumière à la façon d'une matière qui diffuserait suivant une loi compliquée dans le cas des phénomènes de diffraction, et nous avons vu que la loi de répartition de la luminosité est incompatible avec une conservation de l'individualité pour ce qui diffuse. Si nous considérons la lumière comme due à une nuée de photons, la même non vérification par la loi de distribution de l'équation intégrale (5) interdit de conférer une individualité à ces photons, ils doivent suivre une statistique dont la loi de probabilité ne vérifie pas l'équation intégrale.

Les formules finales, les calculs sont les mêmes que nous parlions probabilité ou mélange continu, la théorie mathématique est en fait la même, c'est ce que nous imaginons sous elle qui est différent. Ou nous pensons la matière qui diffuse comme une masse continue qui se mélange effectivement à d'autres masses matérielles, ou bien nous l'imaginons sous forme de molécules qui s'introduisent dans des espaces vides entre autres molécules, que notre imagination reste dans le continu ou que le continu se retrouve finalement en raison de la petitesse des particules imaginées, le calcul mathématique n'est pas modifié, ni dans son résultat final, ni même dans sa marche. Nous nous trouvons ainsi en présence de deux façons de penser une même réalité entre lesquelles l'expérience ne peut pas faire de choix, les résultats numériques étant les mêmes pour l'un et l'autre cas. Mais l'expérience peut faire savoir si ce qui évolue est ou non individualisable.

Lorsque nous pensons discontinu il semble *a priori* que, pouvant suivre le corpuscule dans sa marche, l'individualisation soit toujours possible, on sait qu'il n'en est rien et que à l'échelle fine, particulièrement dans les phénomènes de diffraction, suivre la marche s'avère impossible. A l'inverse, si nous pensons continu pour un écoulement fluide présentant de la diffusion, rien ne permet à première vue de distinguer dans un élément de volume ce qui est venu de tel élément de volume originel ou de tel autre, l'individualisation apparaît comme impossible. Elle l'est cependant et cela est lié au fait que l'équation intégrale (5) est vérifiée par la loi de distribution par diffusion.

Nous sommes ainsi conduit à un critérium expérimental direct de la possibilité d'individualisation de ce qui évolue. Si la loi expérimentale de répartition de la grandeur étudiée vérifie l'équation intégrale, nous pouvons penser ce à quoi est dû le phénomène à la façon d'une matière conservant son individualité. Dans le cas contraire, ce qui évolue ne peut pas être pensé en une matière individualisable. Le même critérium s'applique évidemment pour une loi théorique.

Note sur l'aspect mathématique de la question. Les moyens mathématiques usuels de la mécanique classique des fluides interdisent *a priori* toute possibilité de représentation du mélange par diffusion. L'espace occupé par le fluide à un instant t se déduit de l'espace occupé en un instant antérieur t_0 par une transformation ponctuelle *continue*. Tout point contenu à l'origine dans le volume limité par une surface fermée ne peut pas sortir de la transformée de cette surface et par conséquent se mélanger avec des points primitivement extérieurs : la surface de limitation est aussi imperméable que le serait la paroi d'un récipient déformable. Le mélange peut se concevoir dans un petit volume *fini* par l'enroulement, l'entortillement des particules les unes dans les autres, mais à l'échelle fine et il ne peut pas y avoir de mélange [4].

Le mode de calcul que nous avons utilisé pour interpréter le mélange matériel conduit à envisager une nouvelle catégorie de transformation de l'espace géométrique. Il y a transformation d'un élément infiniment petit de volume en un volume fini avec diffusion d'un facteur attaché à l'élément de volume et qui peut s'appeler la densité. La fonction f de la loi de répartition :

$$dm = \rho_0 \, d\omega \, d\omega_0 \, f(r, t)$$

définit un ensemble de transformations dépendant du paramètre t. Si f vérifie une certaine équation intégrale (généralisant au problème à trois dimensions l'équation (5)), l'ensemble des transformations constitue un groupe : appliquons la transformation t_1, puis à l'espace ainsi transformé la transformation t_2, la transformation résultante fait partie de l'ensemble, elle est la transformation $t_1 + t_2$. Lorsque f ne vérifie pas l'équation intégrale, à l'inverse, la transformation t_1 suivie de la transformation t_2 n'est pas la transformation $t_1 + t_2$, elle sort de l'ensemble.

Dans le problème physique t est nécessairement positif, on ne revient pas en arrière dans la diffusion, mais du point de vue mathématique rien ne s'oppose à définir la transformation $-t$ comme ramenant à l'état d'origine.

L'étude de ces transformations, que l'on pourrait dire diffuses, semble donc pouvoir prêter à des développements présentant de l'intérêt même du point de vue purement mathématique.

Manuscrit reçu le 22 janvier 1957.

[4] Ainsi le principe même du raisonnement en mécanique des fluides implique que l'on doive avoir recours au discontinu pour expliquer la diffusion.

SCHÉMA DE NIVEAUX DE $^{185}_{75}$Re

Par Nadine MARTY et Michel VERGNES,
Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France.

Introduction. — Un grand nombre de propriétés des noyaux déformés a pu être expliqué par le modèle unifié de Bohr et Mottelson [1] ; les résultats expérimentaux confirment, dans la majorité des cas, la classification des états nucléaires [2] établie d'après les calculs de Nilsson [3] pour les noyaux fortement déformés. Cependant si du point de vue expérimental certains schémas semblent maintenant bien établis (^{153}Eu, ^{169}Tm, ^{175}Lu, ^{177}Lu, ^{181}Ta), d'autres dont celui de $^{185}_{75}$Re sont encore insuffisamment connus.

Le spin du niveau fondamental de ^{185}Re a été mesuré [4] comme égal à 5/2.

Les niveaux excités de $^{185}_{75}$Re peuvent être atteints soit par excitation coulombienne du niveau fondamental, soit par désintégration β^- de $^{185}_{74}$W de période 75 jours, soit par désintégration par capture *K* de $^{185}_{76}$Os de période 95 jours.

Les différentes études faites par excitation coulombienne [5] indiquent un premier niveau de rotation 7/2 + à 125 keV, un deuxième niveau 9/2 + à 285 ± 5 keV se désexcitant soit par transition directe à l'état fondamental, soit par émission de deux γ en cascade de 160 et 125 keV.

Nous avons pu montrer dans une étude précédente [6] que ^{185}W se désintègre par émission d'un spectre β^- de 425 ± 2 keV directement au niveau fondamental de ^{185}Re.

Les premières études faites sur ^{185}Os [7] établissent l'existence de deux rayonnements γ de 648 et 878 keV, non en coïncidence et dont le rapport des intensités est environ 6 ; l'absence d'électrons positifs indique que ^{185}Os se désintègre par capture *K* pure. Par la suite Swan et Hill [8] signalent comme possible l'émission par ^{185}Os, en plus du γ de 650 keV, de deux photons de 164 et 235 keV. Tout récemment Pruett et Wilkinson [9] montrent la présence de γ de 72,5 et 125 keV et donnent pour ^{185}Re le schéma représenté figure 1. Nablo et Johns ne détectant que les électrons de conversion d'énergie supérieure à 150 keV à l'aide d'un spectromètre à grande résolution donnent les valeurs suivantes pour l'énergie des γ émis par ^{185}Os : 160,3 — 233,4 — 592,0 — 645,8 — 717,7 — 871,5 et 878,9 keV.

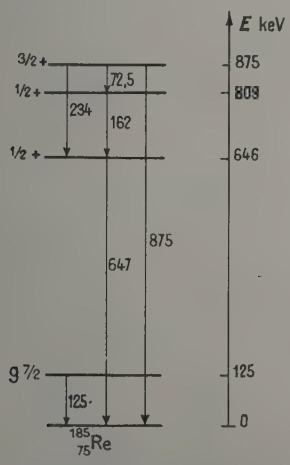


Fig. 1. — Schéma de niveau de ^{185}Re, d'après Pruett et Wilkinson.

Nous avons repris l'étude de la désintégration de ^{185}Os à l'aide d'un spectrographe β Slätis Siegbahn, d'un spectromètre γ à scintillations, de coïncidences entre deux spectromètres à scintillations, ainsi que d'un montage de coïncidences « lent-rapide » avec sélection d'énergie pour la recherche de périodes courtes de l'ordre de 10^{-9} s.

Préparation des sources. — De l'osmium métallique en poudre a été irradié pendant trois mois à la pile P_2 de Saclay. On laissait décroître les périodes courtes (^{191}Os, 15 jours, et ^{193}Os, 32 h) pendant trois mois. Os était alors séparé de Ir qui, présent sous forme de traces, donne une activité importante de ^{192}Ir, de période 74 jours en raison de la très grande section efficace de capture de neutrons de ^{191}Ir (1). Os métallique était dissout dans NO_3H fumant, OsO_4 très volatil ainsi formé était entraîné par un courant d'air et recueilli dans une solution de soude ; on précipitait OsS_2 à l'aide d'une solution de sulfure d'ammonium ; le précipité était décanté, lavé, centrifugé puis séché ; ils se présentait sous forme d'une poudre très fine de OsS_2.

Étude du spectre d'électrons de conversion. — Pour l'étude au spectromètre β les sources étaient préparées par formation de films minces de LC 600 dans lequel la poudre était en suspension ; nous n'avons cependant pu utiliser de sources très

(1) Nous tenons à remercier M. Bonnin du laboratoire de physique et de chimie nucléaires qui a effectué la séparation chimique.

minces ($<$ 200 μg/cm²) en raison de la faible activité spécifique du produit ; les sources avaient un diamètre de 3 à 4 mm et le spectromètre était utilisé avec une résolution de 3 à 4 %. Les premières mesures faites trois mois après la fin de l'irradiation montraient l'existence des raies de conversion des photons de 129 et 41 keV de ^{191}Os.

Les mesures furent reprises six mois après la fin de l'irradiation ; les figures 2 et 3 représentent les résultats obtenus. Dans le domaine des basses énergies (*fig.* 2) on distingue, en dehors des raies Auger *K-2L* (743 à 775 Hρ), *K-L-M* (820 à 835 Hρ) *K-L-N* (845 à 858 Hρ), *K-M-N* (911 Hρ), les raies de conversion *K* et *L* des photons de 125 keV et 160 keV, ainsi qu'une raie très élargie correspondant à la raie *K* d'un photon de 233 $\pm$ 2 keV.

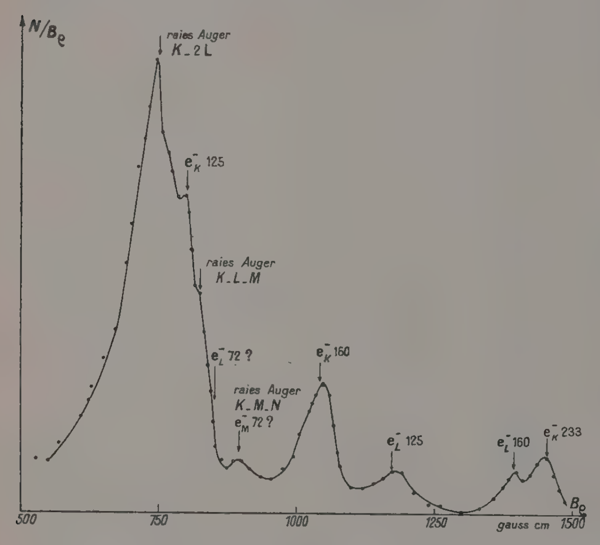


FIG. 2. — Spectres des raies de conversion du ^{185}Re : basses énergies.

Nous ne pouvons confirmer, d'après nos mesures, l'existence du photon de 72,5 keV signalé par Pruett et Wilkinson [9] : la raie de conversion *L* est masquée par les raies Auger *K-L-N* et la raie de conversion *M* aurait la même énergie que la raie Auger *K-M-N*.

L'étude des raies de grande énergie (*fig.* 3) nous permet de confirmer, en plus des photons de 646 et 875 keV, l'existence des γ de 590 $\pm$ 2,5 keV et 718 keV.

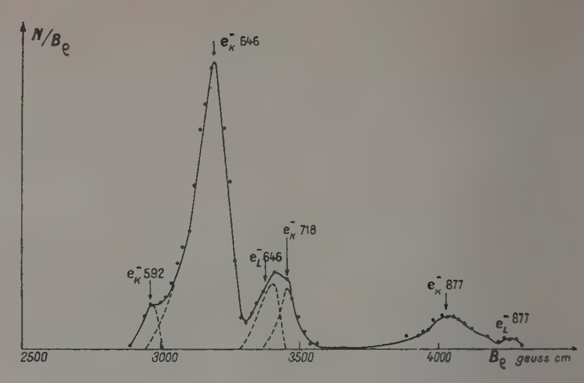


FIG. 3. — Spectres des raies de conversion de ^{185}Re. énergies élevées.

La raie de conversion *K* du photon de 875 keV est très élargie ; ceci pourrait être dû à la superposition des raies des γ de 871,5 et 879 keV comme l'indiquent Nablo et Johns.

Coefficients de conversion et nature des rayonnements énergiques. — Le rapport des coefficients de conversion *K* et *L* du photon de 646 keV donné par le rapport des surfaces des raies de conversion correspondantes est $\frac{\alpha_K}{\alpha_L} = 5 \pm 1$. Le coefficient de conversion *K*, α_K, de ce rayonnement a été mesuré, par comparaison des surfaces des raies de conversion *K* d'une part, déterminées au spectromètre β, et des raies γ d'autre part, étudiées au spectromètre à scintillation, de deux sources de même ordre d'intensité, l'une de ^{185}Os, l'autre de ^{137}Cs émettant un photon de 661 keV de coefficient de conversion bien connu $(\alpha_K) = 0,097$. On en déduit pour le photon de 646 keV de ^{185}Os

$$\alpha_K = 1,1 \pm 0,25.10^{-2}.$$

Nous avons réuni dans le tableau suivant les valeurs expérimentales et théoriques relatives aux coefficients de conversion du photon de 646 keV.

D'après ces résultats, le photon de 646 keV peut être considéré comme un E_2 avec possibilité de mélange $M_1 + E_2$.

Par comparaison des intensités des raies de conversion et des raies γ (voir paragraphe suivant) des photons de 718 et 875 keV avec les raies correspondantes du photon de 646 keV, nous avons pu

Eγ	Valeurs expérimentales	Valeurs théoriques D'après Rose et coll. [11] M_1	D'après Rose et coll. [11] E_2	D'après Sliv [12] M_1	D'après Sliv [12] E_2	Nature
647 keV	α_K $1,1 \pm 0,25.10^{-2}$	$3,2.10^{-2}$	$0,96.10^{-2}$	$2,65.10^{-2}$	$0,94.10^{-2}$	E_2 $(+M_1)$
	α_K/α_L 5 ± 1	6,4	5,15			
718 keV	$\alpha_K \geqslant 2,2.10^{-2}$	$2,4\ .10^{-2}$	$0,75.10^{-2}$	$2\ \ .10^{-2}$	$0,74.10^{-2}$	M_1
875 keV	$\alpha_K \sim 5.10^{-3}$	$1,53.10^{-2}$	$5,3\ .10^{-3}$	$1,25.10^{-2}$	$5,2\ .10^{-3}$	E_2

déduire un ordre de grandeur de leur coefficient de conversion K et le comparer aux valeurs théoriques.

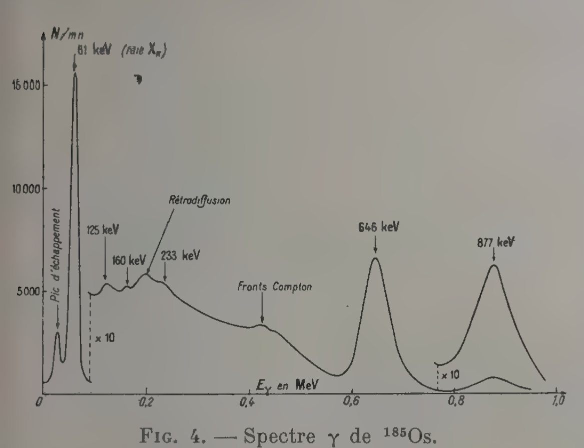


FIG. 4. — Spectre γ de ^{185}Os.

Spectre γ (*fig.* 4). — Pour étudier le spectre γ de ^{185}Os, nous avons utilisé un spectromètre à scintillations monté avec un cristal INa(Tl) à fenêtre mince.

Une première étude de ce spectre, la source étant éloignée du cristal pour éviter les additions, fait apparaître la raie X_K de 61 keV, très intense, ainsi que son pic d'échappement, une raie très visible aux environs de 125-130 keV, une raie intense vers 650 keV, et une raie plus faible vers 880 keV. Ces deux dernières raies symétriques, sont attribuables aux deux γ de 646 keV et 877 keV signalés dans l'étude des raies de conversion. Le rapport des intensités de ces 2 γ est : $\frac{I\ 646}{I\ 877} \sim 10$.

L'étude des raies de conversion montrant l'existence de 2 γ de 592 et 718 keV, (γ que nous retrouverons au cours des mesures faites en coïncidence et qui sont invisibles sur le spectre γ direct), nous avons comparé — dans les mêmes conditions — la forme de la raie de 646 keV de ^{185}Os à la forme de la raie de 661 keV du ^{137}Cs. Nous en avons déduit une limite supérieure pour l'intensité des γ de 592 et 718 keV :

$$I_{592} \leqslant \frac{I_{646}}{10}, \qquad I_{718} \leqslant \frac{I_{646}}{10}.$$

Nous avons ensuite repris, avec plus de précision, l'étude de la région comprise entre 90 et 500 keV en absorbant la raie X_K par un écran d'oxyde de Gd, en plaçant le cristal loin de toute matière pour diminuer au maximum la rétrodiffusion, en faisant des mesures longues et très rapprochées en énergie. (Ces mesures étaient rendues difficiles par les fluctuations au cours du temps, à la fois de la largeur de la bande au sélecteur, et de l'amplification de l'ensemble = amplificateur + P-M.)

Nous avons ainsi pu mettre en évidence, outre le pic de 120-130 keV, un pic faible aux environs de 160 keV, et, sur la partie droite du pic de rétrodiffusion, une très faible bosse, aux environs de 230-240 keV. Ces raies correspondent à des γ de 160 et 233 keV, signalés par leurs raies de conversion, et que nous retrouverons par les mesures faites en coïncidence.

L'étude au cours du temps de l'ensemble du spectre a montré que le pic de 120-130 keV décroissait avec une période nettement plus courte que celle de ^{185}Os. Cet effet a été attribué à la présence d'^{191}Os, de 15 jours de période. Des mesures faites 9 mois après la fin de l'irradiation montrent cependant un pic de 125 keV dû à ^{185}Os (*fig.* 4). Un γ de 72 keV précédemment signalé [9] n'apparaît pas sur notre spectre γ. Un écran d'oxyde de Gd, absorbant davantage la raie X_K que ce γ, ne permet pas de le mettre en évidence.

En conclusion, l'étude du spectre γ montre l'existence de γ de 160 keV, 233 keV, 646 keV, 877 keV.

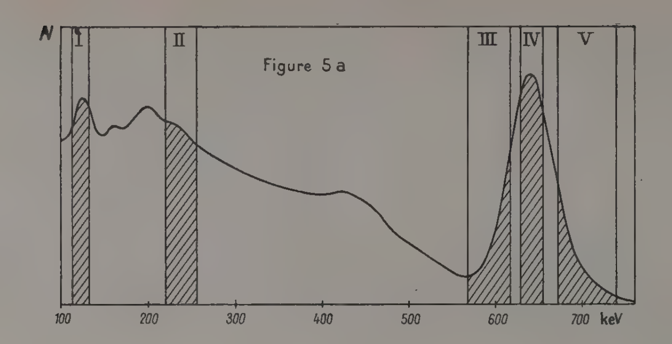
Mesures faites en coïncidence. — Ces mesures, effectuées à l'aide de 2 spectromètres à scintillation mis en coïncidence, avec un temps de résolution : $2\tau = 4.10^{-7}$ sec., ont permis de mettre en évidence des γ peu visibles ou totalement masqués sur le spectre γ.

Dans toutes les expériences, nous avons utilisé un écran anti-Compton en plomb, de 2 mm d'épaisseur, percé en son centre d'un trou de 3 mm de diamètre, où était placée la source.

1° Nous avons cadré dans la bande d'un des sélecteurs l'ensemble du pic de 646 keV, c'est-à-dire les 3 γ de 592, 646, 718 keV. L'autre sélecteur balayait la région de 300 à 750 keV. On n'observe que des coïncidences fortuites. Les 3 γ de 592, 646, 718 keV ne sont donc pas en coïncidence entre eux, ni avec un γ d'énergie supérieure à 300 keV.

2° Nous avons cadré dans la bande fixe le sommet du pic de 646 keV (bande IV sur la figure 5*a*). Cette bande contient en outre une partie du fond Compton du γ de 877 keV. L'autre sélecteur balayait la région de 100 à 250 keV. On observe en coïncidence une raie de forme irrégulière, aux environs de 200-230 keV. Une partie des coïncidences est due aux γ rétrodiffusés (ils sont en coïncidence avec le fond Compton du γ de 877 keV). On les élimine en interposant, entre la source et le P-M cadré sur le γ de 646 keV, un écran de Pb de 3 mm qui laisse passer 70 % des γ de 646 keV, mais seulement 3 % des γ d'environ 200 keV rétrodiffusés par l'ensemble PM + cristal. Il subsiste alors en coïncidence une raie ayant son sommet aux environs de 235 keV (*fig.* 5*b*, IV).

Si on cadre maintenant la région de 235 keV dans la bande fixe (bande II sur la figure 5*a*), et qu'on balaye avec l'autre sélecteur la région du pic de 646 keV, (l'écran de Pb de 3 mm étant toujours en place), on observe en coïncidence une



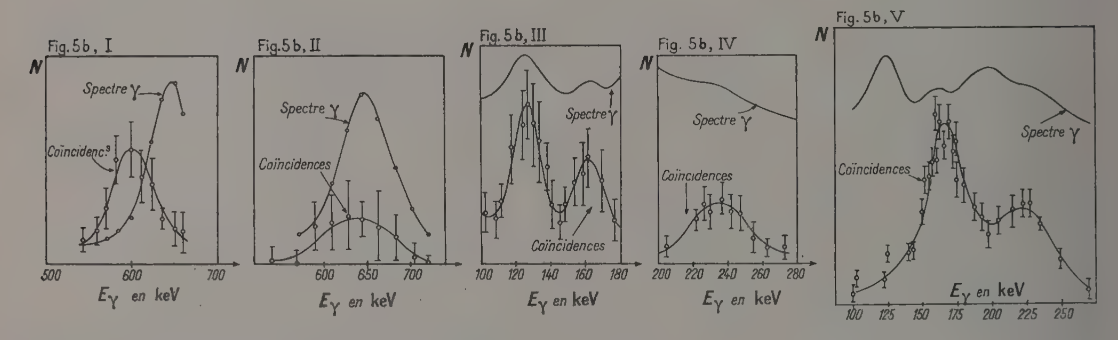


FIG. 5. { 5a = position de la bande du sélecteur fixe.
5b = spectre γ et spectre en coïncidence obtenus en déplaçant la bande du second sélecteur.
(Les chiffres romains des deux figures se rapportent à une même expérience.)

raie ayant son sommet aux environs de 646 keV (*fig.* 5*b*, II) Le γ de 646 keV est donc en coïncidence avec le γ de 233 keV.

3° Nous avons cadré dans la bande fixe le γ de 718 keV (bande V sur la figure 5*a*). Cette bande contient en outre une fraction importante du γ de 646 keV, et une partie du fond Compton du γ de 877 keV. L'autre sélecteur balayant la région de 100 à 250 keV, on observe en coïncidence deux raies ayant leurs sommets vers 160 keV et 200-230 keV (*fig.* 5*b*, V). La seconde raie est due en partie à la rétrodiffusion, en partie aux coïncidences du γ de 646 keV avec le γ de 233 keV. Nous avons vérifié que le γ de 877 keV n'était pas en coïncidence avec le γ de 160 keV.

On peut donc affirmer que le γ de 718 keV est en coïncidence avec le γ de 160 keV.

4° Nous avons cadré dans la bande fixe le γ de 592 keV (bande III, sur la figure 5*a*). Cette bande contient une fraction importante du γ de 646 keV, et une partie du fond Compton du γ de 718 keV. Le second sélecteur balayant la région de 90 à 180 keV, on observe en coïncidence 2 raies ayant leurs sommets à 125 et 160 keV (*fig.* 5*b*, III). Une partie de la raie de 160 keV est due au fond Compton du γ de 718 keV. En cadrant maintenant la région de 125 keV dans la bande fixe (bande I sur la figure 5*a*), et en balayant avec le second la région du pic de 646 keV, on observe en coïncidence une raie ayant son sommet aux environs de 590 keV (*fig.* 5*b*, I).

Étant donné la présence du γ de 129 keV de ^{191}Os nous avons repris cette dernière expérience 3 mois plus tard. Le rapport du nombre de coïncidences au nombre de γ dans la bande du second sélecteur n'a pas varié sensiblement au cours du temps. Les coïncidences sont donc bien dues à des γ de ^{185}Os. Le γ de 592 keV est donc en coïncidence avec le γ de 125 keV et peut-être avec le γ de 160 keV.

5° Nous avons cadré la raie X_K dans la bande fixe, et balayé cette même raie avec le second sélecteur. On doit observer en coïncidence la raie X_K due à la conversion des divers γ, et éventuellement, le γ de 72 keV. Le pic obtenu est identique à la raie X_K du spectre γ et nous ne pouvons en tirer aucune conclusion sur l'existence d'un γ de 72 keV.

6° Le front Compton présente une légère bosse aux environs de 500 keV qui pourrait être due aux γ d'annihilation produits par une faible désintégration β⁺. Nous avons cadré la région de 500 keV dans la bande fixe, et balayé cette même région à l'aide du second sélecteur. Les P-M étaient chacun à 5 cm de la source. On n'observe que des coïncidences fortuites. Nous avons donc interprété cette bosse comme due au front Compton du γ de 718 keV.

Mesure des périodes des niveaux. — Disposant d'un appareil à coïncidence du type « rapide-lent » de temps de résolution (mesuré par la largeur à mi-hauteur d'une courbe de coïncidence « prompte »), variant de $6,5.10^{-9}$ sec. à 10^{-8} sec. selon les énergies, nous avons cherché s'il existait dans l'^{185}Os un niveau de période mesurable. Les courbes : nombre de coïncidences en fonction des retards, ont été tracées pour les couples de γ suivants :

γ de 592 keV avec le γ de 125 keV ; γ de 718 keV avec le γ de 160 keV ; raie X_K avec le γ de 646 keV ; raie X_K avec le γ de 718 keV ; raie X_K avec le γ de 877 keV ; raie X_K avec la raie X_K.

Les courbes obtenues étaient identiques, dans chaque cas aux courbes « promptes » obtenues avec une source de ^{22}Na, sans changer les réglages des sélecteurs. Des pentes de ces courbes, nous pouvons déduire une limite supérieure pour les périodes des divers niveaux : $T_{1/2} < 10^{-9}$ sec.

Remarque. — Les coïncidences obtenues entre la raie X_K et le γ de 718 keV sont certainement dues en grande partie à la fraction importante du γ de 646 keV qui se trouve prise dans la bande en même temps que le γ de 718 keV.

Les coïncidences obtenues entre le γ de 718 keV et le γ de 160 keV peuvent être dues en partie à des γ rétrodiffusés. Pour le niveau de 718 keV, nous ne pouvons donc affirmer que $T_{1/2} < 10^{-9}$ sec.

Discussion des résultats expérimentaux et établissement du schéma de niveaux de $^{185}_{75}$Re. — L'étude des coïncidences entre rayonnements γ a établi de façon certaine que les photons suivants sont émis en cascade : 592 et 125 keV, 160 et 718 keV, 233 et 646 keV et sans doute, 160 et 592 keV.

On sait [5] que le premier niveau de rotation (5/2 7/2 +) du niveau fondamental de ^{185}Re se trouve à 125 keV ; nous supposerons que le γ de 125 keV que nous observons est émis de ce niveau ; les différentes cascades établies nous conduisent pour ^{185}Re au schéma représenté figure 6, les deux cascades : (233, 646 keV) d'une part, (160, 718) ou (160, 592, 125 keV) d'autre part étant issues du même niveau ou de deux niveaux très voisins. S'il y a une transition directe de 72 keV entre les niveaux 718 et 646 keV, elle est très faible ; nous n'avons d'ailleurs pas mis en évidence de coïncidences entre les γ de 160 et 646 keV.

Le rapport des intensités des rayonnements de 646 keV et X_K montre que la désintégration directe par capture électronique de ^{185}Os au niveau fondamental de ^{185}Re, si elle existe, est faible devant les désintégrations aux niveaux 646 et 877 keV. D'autre part, les courbes de Mottelson et Nilsson [2] prévoient le spin 1/2 et la parité — pour le niveau fondamental de ^{185}Os et le noyau $^{183}_{74}$W qui possède, comme ^{185}Os, 109 neutrons, a un spin mesuré 1/2. Nous supposerons que le niveau fondamental de ^{185}Os est un niveau 1/2.

D'après les coefficients de conversion des photons de 646, 718 et 877 keV qui sont tous des rayonnements M_1 ou E_2, les niveaux excités de ^{185}Re ont, comme le niveau fondamental, la parité +.

A partir de ces données nous avons, pour établir le spin des différents niveaux, essayé les possibilités suivantes :

1) Niveau de 646 keV	1/2	1/2 +	
718 keV	1/2	3/2 +	(1er niveau de rotation de la bande Ω = 1/2).
877 keV	3/2	3/2 +	

Il est possible, en supposant pour le niveau de 646 keV le même moment d'inertie que pour le niveau fondamental, de trouver un facteur de découplage a [1] tel que le premier niveau de rotation ait une énergie de 72 keV. Cependant avec ce choix de spins on ne peut expliquer :

a) l'absence de capture électronique importante au niveau de 718 keV pour lequel on aurait, comme pour le niveau à 646 keV $\Delta J = 0$ ou 1, changement de parité, les niveaux 646 et 718 keV faisant partie de la même bande de rotation ;

b) l'absence ou la très faible intensité de la transition 718 — 646 keV ;

c) l'existence d'une transition du niveau 718 keV 3/2 + au niveau de 125 keV 7/2 + de même intensité qu'au niveau fondamental 5/2 +.

2) Niveau de 646 keV	1/2	1/2 +	
718 keV	1/2	5/2 +	(2e niveau de rotation de la bande Ω = 1/2 +).
877 keV	1/2	3/2 +	(1er niveau de rotation de la bande Ω = 1/2 +).

Cette hypothèse expliquerait mieux les intensité des captures électroniques et des rayonnements γ. Par contre, s'il est possible de trouver un facteur de découplage *a* entraînant l'inversion des niveaux de rotation 3/2 et 5/2 +, on ne peut avoir les niveaux de rotation 3/2 + à 233 keV et 5/2 + à 72 keV avec la même valeur du moment d'inertie.

3) Niveau de 646 keV	1/2	1/2 +	tous niveaux de particule.
718 keV	3/2	3/2 +	
877 keV	1/2	1/2 +	
ou	3/2	3/2 +	

Si les niveaux 1/2 + et 3/2 + sont bien prévus d'après les calculs de Nilsson, un autre niveau 1/2 + ou 3/2 + ne pourrait provenir que de la couche $n = 5$; les premiers niveaux prévus pour cette couche sont de parité —. Les objections faites dans le cas 1 sont valables ici et on s'expliquerait mal l'absence du niveau de rotation (1/2 3/2 +).

4) Niveau de 646 keV 3/2 3/2 +
718 keV 3/2 5/2 + (1er niveau de rotation de la bande $\Omega = 3/2$).
877 keV 1/2 1/2 +

L'énergie du premier niveau de rotation prévue en prenant le même moment d'inertie que pour le niveau fondamental est 89 keV. Ce schéma est en bon accord avec les intensités des différents rayonnements et en particulier avec les intensités de même ordre de grandeur des photons de 592 et 718 keV.

La succession 3/2 + 1/2 + des niveaux de particule est celle prévue par Mottelson et Nilsson, elle est en accord aussi avec le fait que les noyaux $^{191}_{77}$Ir et $^{193}_{77}$Ir qui ont deux protons de plus que $^{185}_{75}$Re ont un spin 3/2.

Nous avons indiqué figure 6 le schéma de niveaux de ^{185}Re que l'on peut déduire de la désintégration de ^{185}Os, de ^{185}W et de l'excitation coulombienne de ^{185}Re.

Manuscrit reçu le 29 janvier 1957.

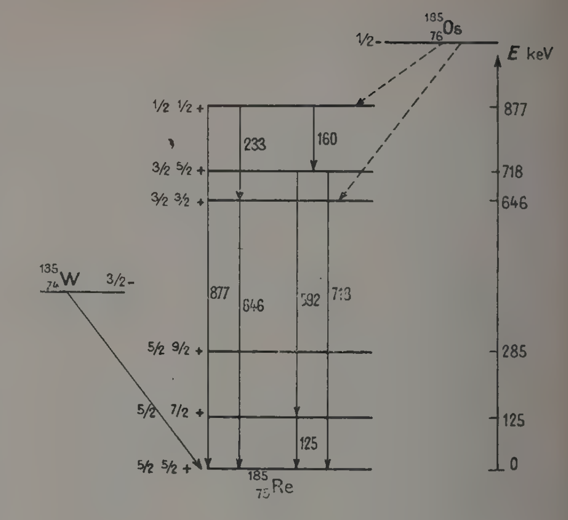


FIG. 6. — Schéma de niveaux de ^{185}Re.

BIBLIOGRAPHIE

[1] BOHR (A.) et MOTTELSON (B.), *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1953, **27**, n° 16. BOHR (A.), Rotational states of atomic nuclei, Munksjaards, 1954.

[2] MOTTELSON (B. R.) et NILSSON (S. G.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 1615.

[3] NILSSON (S. G.), *Dan. Mat. Fys. Medd.*, 1955, **29**, n° 16.

[4] ALI JAVAN et ENGELBRECHT (A.), *Phys. Rev.*, 1954, **96**, 647.

[5] McCLELLAND (C.), MARK (H.) et GOODMAN (C.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 1191. DAVIS (R. H.), DIVATIA (A. S.), MOFFAT (R. B.) et LIND (D. A.), *B. A. P. S.*, 1955, **30**, 39. BERNSTEIN (E. M.) et LEWIS (H. W.), *B. A. P. S.*, 1956, Ser. II, **1**, 41. WOLICKI (E. A.), FAGG (L. W.) et GEER (E. H.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 1265.

[6] MARTY (N.) et VERGNES (M.), *J. Physique Rad.*, 1956, **12**, 1013.

[7] BUNKER (M. E.), CANADA (R.) et MITCHELL (A. G.), *Phys. Rev.*, 1956, **79**, 610. MILLER (M. M.) et WILKINSON (R. G.), *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 981.

[8] SWAN (J. B.) et HILL (R. D.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 831.

[9] PRUETT (C. H.) et WILKIN SON (R. G.), *B. A. P. S.*, 1955, **30**, n° 7, 10.

[10] NABLO (S. V.) et JOHNS (M. W.), *B. A. P. S.*, 1956, **1**, Ser. II, 42.

[11] ROSE (M. E.), GOERTZEL (G. H.) et SWIFT (C.), Tables des coefficients de conversion *K* et *L*.

[12] SLIV (L. A.) et BAND (I. M.), Tables des coefficients de conversion interne des rayonnements γ, partie 1, couche *K*, *Acad. Naouk.*, U. R. S. S., 1956.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE ET LE RADIUM TOME 18, AVRIL 1957, PAGE 239.

ÉTUDE PAR LA MÉTHODE DE LA PLAQUE PHOTOGRAPHIQUE DES IONS Li ACCÉLÉRÉS

Par J. P. LONCHAMP (1),
Laboratoire de Physique Corpusculaire à Strasbourg.

I. Description sommaire du dispositif expérimental. — Ce dispositif dû à Barkas et Bowker [1] a été utilisé par la suite par plusieurs expérimentateurs du laboratoire de Berkeley [2], [3]. Il utilise le faisceau interne du cyclotron 184″ de Berkeley constitué par des α de 375 MeV frappant une cible de berylium. Les particules secondaires provenant de l'interaction α + Be sortant de la cible sont sélectionnées au moyen du champ magnétique du cyclotron. Les particules sont focalisées à 180°, les rayons de courbure ρ de leurs trajectoires sont données par la relation :

$$H\rho = p/Ze$$

où p désigne le moment de la particule et Z son état de charge à la sortie de la cible. Les particules sont reçues sous faible incidence dans des émulsions nucléaires situées à des distances variables de la cible, à chaque plaque correspond un intervalle de ρ calculable à partir de la géométrie du système.

Deutsch [2] a étudié la répartition des particules secondaires en fonction de l'énergie. Les deux groupes dominants sont ${}^{1}_{1}$H et ${}^{4}_{2}$He (environ 70 % de l'ensemble) ; les autres groupes d'importance supérieure ou égale à 1 % sont :

$${}^{2}_{1}\mathrm{H} \quad {}^{3}_{1}\mathrm{H} \quad {}^{3}_{2}\mathrm{He} \quad {}^{7}_{3}\mathrm{Li}$$

d'autres (jusqu'à $Z = 6$) existent en proportions très faibles, on trouve en plus une certaine proportion d'ions incomplètement ionisés.

II. Principe des mesures. — L'énergie d'une particule de Z donné peut se déduire de la connaissance de $H\rho$ lui-même calculé à partir de la géométrie du montage, on réalise ainsi une mesure absolue d'énergie. N'ayant pas eu à notre disposition les renseignements nécessaires à ces calculs, nous déterminons les énergies des particules à partir de celles des protons enregistrés par l'émulsion dont on mesure les parcours. Les plaques sont disposées de sorte que les particules émises par la cible à 0° par rapport à la direction du faisceau incident tombent sur la plaque (2), parallèlement à l'un de ses bords — direction de référence.

Toutes les traces dans l'émulsion situées sur une même parallèle à la direction de référence correspondent à une même valeur de $H\rho$. En fait, pour ne pas éliminer un trop grand nombre de traces et rendre toute statistique impossible, on est obligé d'admettre dans les mesures des traces dont l'angle par rapport à la direction de référence n'est pas nul, mais suffisamment faible. L'éventail angulaire a été choisi de $\pm$ 10° ; ceci entraîne une certaine dispersion des $H\rho$, il en est de même pour des énergies et les parcours. Les groupes de particules auront donc une dispersion supérieure à la dispersion « naturelle » (particules mono-énergétiques). Une plus grande ouverture de l'éventail angulaire augmente la population de chaque groupe d'où une meilleure statistique, mais diminue les séparations entre groupes. La valeur $\pm$ 10° adoptée, réalise un compromis entre ces deux exigences contradictoires.

Pour une particule donnée E varie comme ρ^2, à un déplacement ΔX sur l'émulsion (*fig.* 1) correspond une variation $\Delta\rho$ de ρ telle que :

$$\Delta\rho \simeq \Delta X/2.$$

FIG. 1

Pour $\Delta X = 1$ mm la variation correspondante d'énergie $\Delta E/E \simeq 2/1\,000$ pour la plaque I la plus éloignée de la cible et $\Delta E/E \simeq 4/1\,000$ pour la plaque III, la moins éloignée de la cible.

Pour une même valeur de X, donc de $H\rho$, les particules enregistrées dans l'émulsion sont caractéristiques par p/Ze = Constante, c'est-à-dire :

$$m_0\,\beta c/Ze(1 - \beta^2)^{1/2} = \text{Constante} \qquad (1)$$

m_0 = masse de la particule au repos. La correction relativiste du moment : $(1 - \beta^2)^{1/2}$ atteint 5 ‰ pour les protons dans la plaque I, elle est négligeable par contre dans les plaques II et III.

Nous avons mesuré pour une même valeur de X la longueur de toutes les traces dont l'angle avec la direction de référence est $\leqslant$ 10°. Sur la figure 2

(1) Actuellement : Faculté des Sciences, Lyon.
(2) Il s'agit d'émulsions Ilford C_2.

nous reproduisons un tel spectre de longueurs trouvé dans la plaque I. Le groupe des plus longues traces est celui de ${}^{1}_{1}$H connaissant la position de ce groupe, on peut calculer *a priori* grâce à la relation (1) la position approximative de tous les autres groupes en utilisant les relations parcours-énergie pour les diverses particules légères [4]. Ce calcul permet l'identification des groupes visibles sur la figure 2.

Le groupe des protons est très nettement séparé sans aucun empiètement. Le groupe entre 289 μ et 350 μ comporte à la fois les ions ${}^{2}_{1}$H et ${}^{3}_{2}$He que

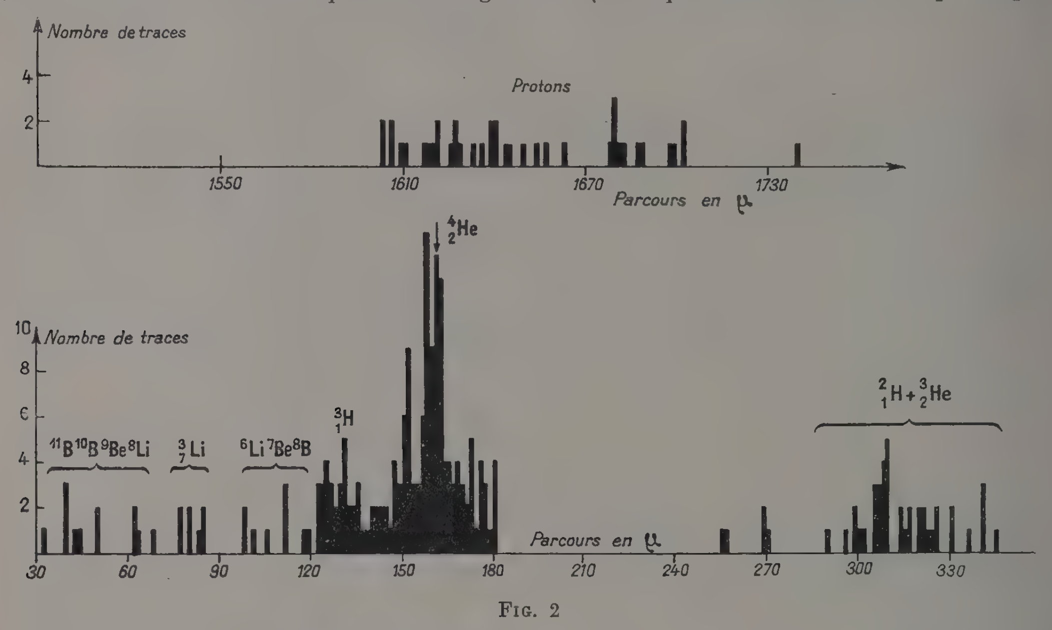


Fig. 2

l'on peut distinguer par comptage de grains ou de lacunes.

Le groupe très important entre 152 μ et 182 μ est constitué par les particules α. Il est flanqué à sa gauche par le groupe ${}^{3}_{1}$H qui semble empiéter légèrement sur la retombée du groupe α. Les traces entre 99 μ et 112 μ appartiennent à un groupe peu abondant formé par un mélange de particules ^{6}Li, ^{7}Be, ^{8}B, ^{9}C.

Le groupe suivant entre 76 μ et 91 μ est constitué essentiellement par des traces de ${}^{7}_{3}$Li auxquelles s'ajoutent quelques traces ^{6}He que l'on ne peut d'ailleurs distinguer. Ce dernier groupe est assez bien délimité. Les parcours plus faibles correspondent à des ions en très faible abondance tels ^{8}Li (« traces à marteaux ») ^{9}Li, ^{9}Be, ^{10}B, ^{11}B, ^{12}C, etc... qu'on ne peut identifier.

Dans ce travail, nous avons porté essentiellement notre attention sur le groupe des protons qui nous sert en quelque sorte d'étalon d'énergie et sur le groupe des traces ${}^{7}_{3}$Li, accessoirement nous avons examiné les groupes ${}^{2}_{1}$H, ${}^{3}_{1}$H, ${}^{4}_{2}$He.

III. **Résultats obtenus**. — On a utilisé une optique faiblement grossissante (1 division de l'échelle oculaire = 1,518 μ ± 0,008 μ).

L'angle d'incidence moyen des particules par rapport au plan de l'émulsion est de 3°, le facteur de correction des longueurs qui en résulte est négligeable.

Les masses ioniques adoptées sont :

$$\text{H} = 1{,}007593\ ;\quad {}^{2}_{1}\text{H} = 2{,}014186\ ;\quad {}^{3}_{1}\text{H} = 3{,}01645\ ;$$
$${}^{4}_{2}\text{He} = 4{,}002775\ ;\quad {}^{7}_{3}\text{Li} = 7{,}01822$$
$$m_0 c^2 \text{ pour } {}^{1}_{1}\text{H} = 938{,}232 \text{ MeV}.$$

Les spectres de longueurs ont été mesurés pour 3 valeurs de X distantes de 1 cm (notation X_1 ; X_2 ; X_3).

Pour les groupes de protons, formés par une quarantaine de traces, la dispersion totale des longueurs est de l'ordre de 10 % en valeur relative, l'erreur statistique sur la moyenne $0{,}670\sigma/(N-1)^{1/2}$ est de 2,5 ‰. La position de la moyenne du groupe, exprimé en μ, est connue à 0,75 % près. Nous nous servons de la courbe classique énergie-parcours des protons déterminée expérimentalement aux faibles énergies par Cuer et Jung [26] extrapolée aux grandes énergies avec l'hypothèse du potentiel d'excitation constant par Barkas-Young [19] et Vigneron [5] pour déduire l'énergie E du proton correspondant à la moyenne du groupe. Dans nos calculs, nous introduirons une grandeur :

$$K = m_0\,\beta/(1-\beta^2)^{1/2} \text{ où } m_0 = \text{masse du proton au repos}$$
$$\beta^2 = 1 - [m_0 c^2/(m_0 c^2 + E)]^2.$$

L'erreur relative sur K est sensiblement égale à la moitié de celle sur l'énergie, c'est-à-dire 0,2 %. Le groupe des deutons ne comporte qu'une vingtaine de traces, les valeurs obtenues pour K à partir de ce groupe ne diffèrent pas d'une façon significative de celles obtenues à partir du groupe des protons, mais la précision statistique sur K est moindre.

Le groupe des tritons n'étant pas assez bien délimité par suite de son voisinage avec le groupe α ne peut fournir qu'une valeur approchée de K, les valeurs obtenues en assignant des limites vraisemblables aux deux groupes sont néanmoins d'un ordre de grandeur très satisfaisant.

Groupe $^7_3$Li. — Le spectre des longueurs pour une valeur donnée de X ne nous donne qu'un nombre

Position sur la plaque	X_1	X_2	X_3
Moyenne du groupe protons (μ)	1 724	1 646	1 576
Énergie (MeV)	19,32	18,82	18,35
K	$0{,}2055_3 \pm 0{,}004$	$0{,}2028 \pm 0{,}004$	$0{,}2003 \pm 0{,}0004$

Position sur la plaque	X_1	X_2	X_3
Parcours moyen de $^7_3$Li (μ)	$80{,}76 \pm 0{,}8$	$77{,}4 \pm 0{,}8$	$74{,}4 \pm 0{,}7$
Énergie (MeV)	$25{,}22 \pm 0{,}1$	$24{,}56 \pm 0{,}1$	$23{,}94 \pm 0{,}1$

Position sur la plaque	X'_1	X'_2	X'_3
Parcours moyen du proton (μ)	333,6	318,1	302,6
Énergie de $^7_3$Li (MeV)	$9{,}5_5 \pm 0{,}04$	$9{,}2_9 \pm 0{,}04$	$9{,}0_2 \pm 0{,}04$
Parcours de $^7_3$Li (μ)	$20{,}3_4 \pm 0{,}2_5$	$19{,}4_8 \pm 0{,}2_5$	$18{,}7_4 \pm 0{,}2_5$

très limité de traces $^7_3$Li, 5 ou 6 en moyenne, ce nombre est insuffisant pour en déduire une moyenne précise. Une technique de mesure différente a dû être adoptée. Nous explorons la plaque entre les valeurs X_1 et X_3 précédentes ($X_1 X_3 = 2$ cm) et nous mesurons les longueurs de toutes les traces qui peuvent raisonnablement être attribuées au groupe $^7_3$Li. Avec un ensemble de 140 traces, nous contruisons le graphique : longueur des traces en fonction de X ; par la méthode des moindres carrés, nous pouvons ajuster à cet ensemble de points une droite qui représente la variation de la longueur moyenne en fonction de X. Il reste à lire les valeurs de cette moyenne pour $X = X_1, X_2, X_3$. L'incertitude n'est plus alors que de l'ordre de 1 % en valeur relative.

On a :

$$\beta^2_{\text{Li}} = 9K^2/(9K^2 + M^2_{\text{Li}})$$

d'où l'énergie de la particule connaissant K.

IV. **Résultats obtenus par les plaques II et III.** — Pour la mesure des longueurs moyennes des protons, l'exploration est faite par bandes de longueur égale à un champ du microscope ($\sim 350\ \mu$) distantes de 1 mm sur une portion de plaque de 2 cm perpendiculaire à la direction de référence.

Pour chaque bande, nous prenons la longueur moyenne. On peut ainsi tracer par points la courbe donnant la variation de cette longueur moyenne en fonction d'une abscisse prise sur la plaque.

Pour la mesure des traces $^7_3$Li, il faut pour une bande donnée (largeur : 0,9 mm) déterminer le spectre de traces. Ces dernières étant relativement courtes, il est indispensable pour avoir un pouvoir séparateur acceptable [6] d'utiliser un micromètre oculaire à fil déplacé par vis micrométrique. Avec un micromètre Leitz et l'optique utilisée, nous avons :

1 division $= 0{,}027_8\ \mu$ à 0,5 % près.

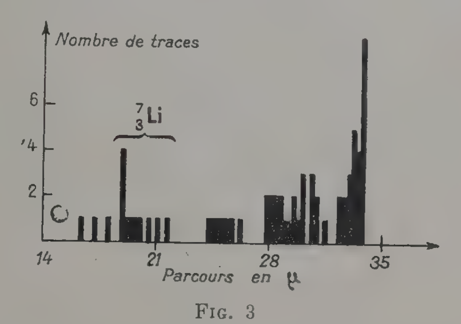


Fig. 3

Un exemple de spectre est donné (*fig.* 3), les groupes sont encore assez nettement séparés. Chaque spectre nous donne une longueur moyenne pour le groupe $^7_3$Li, puis nous opérons comme pour la plaque I. Pour la plaque III, le spectre des traces de longueur inférieure à 12 μ forment un continuum et il n'est pas possible de délimiter sans arbitraire un groupe correspondant à $^7_3$Li dont la moyenne se situe aux environs de 11 μ.

En résumé, pour la plaque II et pour une région de plaque de 2 cm de longueur, nous avons 2 courbes donnant en chaque point de la plaque la longueur moyenne de traces $^1_1$H et $^7_3$Li de même $H\rho$, ce qui permet d'évaluer l'énergie de la particule $^7_3$Li. Nous avons relevé trois points sur ces courbes.

V. **Discussion des résultats.** — Les courbes parcours-énergie de particules de charge Z et de masse M peuvent se déduire les unes des autres du fait que $E/M = f(Z^2 R/M)$ est la même pour toutes les particules, ce qui conduit à la relation de Blackett : pour deux ions de même vitesse, de masse M et M', de charge Z et Z' le rapport des parcours sera $R/R' = MZ'^2/M'Z^2$. La difficulté provient du fait qu'en dessous d'une vitesse v_0 variable d'une particule à l'autre la charge effective de l'ion est inférieure à sa charge nucléaire par suite de la capture d'électrons en fin de parcours. On peut tenir compte de cette perturbation en utilisant la relation de Blackett corrigée au moyen d'une constante C dépendant de la nature de la particule.

Contrairement à notre tentative antérieure [4] reprise par Barkas [7] nous estimons préférable de prendre pour référence la relation parcours-énergie des protons à la place de celle des α. Cette première est en effet connue avec une précision meilleure. Soit un ion de charge nucléaire Z et de masse M, nous désignons par R_v le parcours de l'ion pour une vitesse initiale v. On aura la relation :

$$R_v = R_{p,v} \frac{M}{M_p} \frac{1}{Z^2} + C.$$

La constante C est indépendante de la vitesse pourvu que celle-ci soit supérieure à v_0 (³). Il en résulte qu'il suffit théoriquement de déterminer un seul point expérimental de la courbe à $v > v_0$ pour que l'ensemble de la courbe soit connu dans le domaine $v > v_0$.

La comparaison des parcours en vue de la détermination de la constante C doit se faire pour des émulsions ayant même pouvoir d'arrêt, c'est-à-dire ayant même densité. Malheureusement les expérimentateurs n'ont précisé que rarement la densité des émulsions employées au moment de l'exposition. Rappelons que la courbe classique est une courbe semi-théorique qui correspond à une densité d'émulsion déterminée. La densité d'émulsion qui correspond à la courbe classique est un point contreversé, si aux énergies élevées, on admet communément que cette densité serait de 3,82; Barkas (communication privée) estime qu'aux faibles énergies la densité correspondante serait voisine de 4. Des mesures à faible énergie dans des émulsions de densité connue, seraient hautement souhaitables. On peut se rendre compte de l'influence de la densité des émulsions en comparant la courbe des protons à la courbe parcours-énergie des α de Rotblat [8]. La constante C telle que nous l'avons définie précédemment varie régulièrement de 1,1 μ à 4 μ pour des énergies α entre 3 MeV et 19 MeV, alors qu'elle devrait être constante. Cette variation peut s'expliquer en admettant que les parcours de Rotblat correspondent à une densité d'émulsion inférieure à celle correspondant aux protons. En effet une correction de pouvoir d'arrêt de 1 % pour les α rend C sensiblement constant jusqu'à 12,5 MeV.

Cette remarque permet d'expliquer les divergences que l'on peut trouver dans la littérature quant à la valeur de C pour les parcours α. Vigneron [5] indique $C = 0{,}4$ μ ; Wilkins [9] $C = 1{,}5$ μ.

Il convient de discuter l'influence de cette variation du pouvoir d'arrêt en fonction de la densité de l'émulsion dans le cas de nos expériences en particulier l'influence sur la valeur C obtenue. A cet effet rappelons les modalités du calcul de C :

a) La mesure du parcours du proton de $H\rho$ donné nous donne l'énergie de ce proton par l'emploi d'une courbe parcours-énergie.

(³) Il semble que pour $v < v_0$, C ne varie que très lentement en fonction de la vitesse.

PLAQUE I

Position sur la plaque	X_1	X_2	X_3
Énergie du proton	19,32 MeV	18,82 MeV	18,35 MeV
Énergie de $^7_3$Li (même $H\rho$)	25,22 MeV	24,56 MeV	23,94 MeV
Parcours du proton de même vitesse	100,6 μ	96,45 μ	92,62 μ
Parcours théorique du $^7_3$Li	77,84 μ	74,63 μ	71,67 μ
Parcours expérimental du $^7_3$Li	$80{,}7_6$ μ	$77{,}4_2$ μ	$74{,}3_8$ μ
Valeur de C	$2{,}9_2$ μ	$2{,}7_9$ μ	$2{,}7_1$ μ

PLAQUE II

Position sur la plaque	X'_1	X'_2	X'_3
Énergie du proton	7,45 MeV	7,25 MeV	7,03 MeV
Énergie du $^7_3$Li (même $H\rho$)	9,55 MeV	9,29 MeV	9,02 MeV
Parcours du proton de même vitesse	22,2 μ	21,33 μ	20,44 μ
Parcours théorique du $^7_3$Li	20,34 μ	19,48 μ	18,74 μ
Parcours expérimental du $^7_3$Li	17,19 μ	16,51 μ	15,81 μ
Valeur de C	3,15 μ	2,97 μ	2,93 μ

b) On déduit de cette valeur l'énergie de l'ion ${}^7_3$Li de même $H\rho$.

c) On évalue l'énergie d'un proton de même vitesse que ${}^7_3$Li.

d) On détermine le parcours de ce proton par l'emploi de la même courbe parcours-énergie ayant servi pour (*a*).

e) La formule de Blackett nous donne le parcours théorique, de ${}^7_3$Li abstraction faite de la variation de charge.

$$R_{\text{Li}} = R_p\, M_{\text{Li}}/M_p\, 1/3^2.$$

f) C s'obtient par la différence entre le parcours expérimental de ${}^7_3$Li et le parcours théorique calculé en (*e*).

Supposons d'abord que nos plaques possèdent la même densité que celle pour laquelle la courbe classique est valable.

Les différences entre les valeurs trouvées pour C ne sont pas significatives ; la valeur moyenne est : $C = 2{,}8_1\ \mu$ (plaque I).

Valeur moyenne de $C = 3{,}0\ \mu$ (plaque II).

La constante C s'abstenant par la différence de deux termes relativement grands par rapport à sa valeur, sera accompagnée d'une marge d'incertitude assez considérable en valeur relative. Le parcours expérimental de ${}^7_3$Li est connu à ~ 1 % près, le parcours théorique de 0,6 % près, l'erreur absolue possible sera de 1,3 μ pour la plaque I et 0,35 μ pour la plaque II : la différence entre les valeurs trouvées pour C dans les deux plaques n'est donc pas significative. Nous adopterons la valeur moyenne $C = 2{,}9\ \mu$.

Examinons maintenant l'influence de la non identité des densités des émulsions. Il serait facile d'en tenir compte d'une façon rigoureuse si nous connaissions la relation parcours-énergie des protons valables pour le type d'émulsions utilisé pour nos expériences à la place de la courbe classique. Admettons par exemple qu'à 19 MeV le pouvoir d'arrêt de notre émulsion soit inférieure de 2 %. L'énergie estimée en (*a*) au moyen de la courbe classique est à diminuer de 1,2 %. L'énergie du ${}^7_2$Li de même $H\rho$ ainsi que l'énergie du proton de même vitesse sont à diminuer dans le même rapport. Du fait de cette correction d'énergie, le parcours du proton de même vitesse est à diminuer d'environ 1,8 μ, mais s'introduit à nouveau la correction du pouvoir d'arrêt, le parcours est à majorer d'une quantité certainement inférieure, mais peu différente de 2 %, ce qui donne une valeur très voisine de 1,8 μ.

En résumé, le calcul montre qu'il se fait une compensation presque exacte entre les deux corrections à rapporter à la valeur du parcours du proton de même vitesse, donc au parcours théorique du ${}^7_3$Li donc à la valeur de C.

Les conclusions sont encore valables pour la plaque II.

VI. **Comparaison avec d'autres résultats.** — D'autres auteurs ont déterminé des points expérimentaux de la courbe parcours-énergie du lithium.

Barkas [7] donne cinq points de ${}^8_3$Li entre 22,4 MeV et 4,3 MeV.

Pour faciliter la comparaison avec nos résultats, nous avons calculé à partir de ses données la constante C.

On remarquera que pour $Z = 3$, $M = 8$, la constante C' définie par $R_v = R_{\rho,v}\,(M/M_p\ 1/Z^2) + C'$ est reliée à la constante C valable pour $Z = 3$ $M = 7$ par la relation $C' = C\,8/7$.

$E = 22{,}41$ MeV	$R = 69{,}4\ \mu$	$C' = 5{,}1\ \mu$	$C = 4{,}4\ \mu$
$E = 10{,}69$ MeV	$R = 23\ \mu$	$C' = 4{,}1\ \mu$	$C = 3{,}6\ \mu$
$E = 9{,}14$ MeV	$R = 19{,}5\ \mu$	$C' = 4{,}1\ \mu$	$C = 3{,}6\ \mu$
$E = 5{,}79$ MeV	$R = 11{,}6\ \mu$	$C' = 3{,}4\ \mu$	$C = 2{,}9\ \mu$
$E = 4{,}32$ MeV	$R = 9{,}1\ \mu$	$C' = 3{,}5\ \mu$	$C = 3{,}0\ \mu$

L'ordre de grandeur des valeurs de C est comparable à la valeur $C = 2{,}9\ \mu$ entre 25 et 9 MeV trouvée dans ce travail, le fait que la valeur de C de Barkas tendre à croître avec l'énergie doit être interprétée comme provenant de la non identité des densités des émulsions (voir plus haut la discussion au sujet de la comparaison entre les courbes parcours-énergie des α et protons). La compensation de cet effet, qui joue dans nos mesures, ne joue plus dans la méthode de Barkas.

Gilbert [3] dans un travail récent en utilisant la même technique que Barkas a mesuré un grand nombre de points de ${}^8_3$Li. Sauf aux énergies inférieures à 5 MeV la dispersion des parcours mesurés permet difficilement de faire passer, sans arbitraire, une courbe précise entre les points expérimentaux, cette remarque est surtout vraie aux grandes énergies (> 18 MeV) c'est-à-dire dans le domaine de nos expériences.

Dans un travail plus récent, Armstrong et Frye [24] étudiant dans la plaque Ilford C_2 la réaction :

$${}^{11}\text{B}(n\alpha)\ {}^8\text{Li}(\beta^-)\ {}^8\text{Be}^*(2\alpha).$$

L'énergie de ^{8}Li peut être déduite de celle du neutron incident et de la particule α, les auteurs reconnaissent une assez grande incertitude sur l'énergie. Ils donnent un certain nombre de points expérimentaux entre 0,5 MeV et 7 MeV et y ajustent une courbe expérimentale.

Cette courbe est également en bon accord avec les points expérimentaux de Gilbert [3]. Signalons une difficuté dans le cas de la mesure des traces ^{8}Li provenant du fait que l'on a des traces à « marteau » ; le critère adopté pour évaluer la fin de la trace ^{8}Li est quelque peu arbitraire et diffère selon les expérimentateurs. On en trouvera la discussion dans l'article de Armstrong [24]. L'incertitude qui résulte de ce choix est de l'ordre de 0,5 μ, elle n'est plus négligeable aux faibles énergies.

Une étude semi-théorique a été faite par Wilkins [9]. Ses résultats sont valables pour une

émulsion de densité 3,92 g/cm³. Pour $^7_3$Li à 7 MeV la valeur de C déduite de sa courbe est de 3,3 μ. Cette valeur constitue une limite inférieure pour C, lorsque la charge effective de l'ion est 3. La comparaison entre la courbe α et les courbes relatives à des ions de $Z > 2$ a été faite par Lonchamp [4]. Dans le cas particulier de $Z = 3$ $M = 7$ la constante C_α définie par $R_v = R_{\alpha v}\, M/Z^2 + C_\alpha$ valait $C_\alpha = 1{,}6$ μ.

C_α est reliée à $C(M, Z)$ de la présente étude par :

$$C(M, Z) = C_\alpha + C(4{,}2)\, M/Z^2 \text{ avec } C(4{,}2) = 1{,}4 \pm 0{,}4\ \mu$$

d'où :

$$C(7{,}3) = 2{,}7\ \mu.$$

Cette valeur semble actuellement un peu faible. Nous estimons que la cause de l'écart réside dans le fait que la courbe de variation de la charge de l'ion en fonction de la vitesse déduite des résultats de Knipp-Teller [10] n'était pas suffisamment exacte.

VII. **État de charge de l'ion $^7_3$Li.** — Pour l'estimation de l'état de charge, nous partons du fait que la perte d'énergie spécifique dE/dx est proportionnelle à Z^2 pour des particules de même vitesse, Z désignant la charge effective de l'ion. En fait, nos mesures, qui nous donnent chaque fois trois points d'énergie très voisine, nous permettent d'atteindre une valeur moyenne $\Delta E/\Delta x$ dans un intervalle d'énergie suffisamment restreint. La précision $\Delta E/\Delta x$ sera meilleure que sur les points individuels, car on élimine par différence l'influence des erreurs systématiques.

PLAQUE I

$\Delta E = 1{,}28$ MeV $\Delta x = 6{,}36\ \mu$ $\Delta E/\Delta x(\text{Li}) = 0{,}2013$ MeV/μ
E moyen de $^7_3$Li = 24,5 MeV
E moyen de $^1_1$H à même vitesse = 3,5 MeV $\Delta E/\Delta x(p) = 0{,}0223$ MeV/μ
$Z_p^2 = 1$ $Z_{\text{Li}}^2 = 9{,}0$ $Z_{\text{Li}} = 3{,}0$

PLAQUE II

$\Delta E = 0{,}53$ MeV $\Delta x = 1{,}60\ \mu$ $\Delta E/\Delta x(\text{Li}) = 0{,}3312$ MeV/μ
E moyen de $^7_3$Li = 9,3 MeV
E moyen de $^1_1$H à même vitesse = 1,34 MeV $\Delta E/\Delta x(p) = 0{,}0426$ MeV/μ
$Z_p^2 = 1$ $Z_{\text{Li}}^2 = 7{,}7_8$

La méthode consiste à calculer $\Delta E/\Delta x$ pour $^7_3$Li à partir de nos points expérimentaux, puis $\Delta E/\Delta x$ pour un proton de même vitesse moyenne grâce à la courbe parcours-énergie des protons. Le rapport de ces deux grandeurs nous donnera $Z^2(\text{Li})/Z^2(^1_1\text{H})$ à la vitesse considérée.

L'état de charge du proton en fonction de la vitesse est suffisamment bien connue pour ne pas introduire d'erreur dans notre estimation de Z^2 Li. D'après les résultats de Hall [11] sur l'équilibre $^1_1\text{H} \rightleftarrows {}^1_0\text{H}$, on peut estimer que pour $Ep > 0{,}32$ MeV, $Zp = 1$ à mieux de 1 % près.

Cette dernière détermination nous donne en fait la moyenne du carré de la charge Z : $(\overline{Z^2})$ pour un ensemble d'ions dont les charges peuvent avoir les valeurs 0, 1, 2, 3. On remarque que $\sqrt{\overline{Z^2}}$ diffère de Z. Supposons que la proportion d'ions porteurs d'une charge 0 et 1 soit négligeable par rapport à la proportion de ceux portant une charge 2 et 3, ce qui est hautement vraisemblable dans le domaine d'énergie qui nous occupe. Désignons par f_2 et f_3 les fractions d'ions de charge respective 2 et 3. On a les relations

$$f_2 + f_3 = 1 \quad (1)$$

$$\overline{Z} = 3 - f_2 \quad (2)$$

$$\overline{Z^2} = 9 - 5f_2 \quad (3)$$

$$(\overline{Z})^2 = \overline{Z^2} - f_2(1 - f_2). \quad (4)$$

Dans le cas présent $\overline{Z^2} = 7{,}78$; $\sqrt{\overline{Z^2}} = 2{,}79$ les relations précédentes permettent de calculer

$$\overline{Z} = 2{,}76.$$

Les déterminations des états de charge des ions sont relativement peu nombreuses ; mentionnons celles de Hall [11] pour ^{1}H, de Dissanaike [12] pour $^4_2$He, de Reynolds, Zucker, Stephens et Alt [13], [14], [20], [21] pour ^{14}N de Hublard et Lauer [15], pour ^{16}O et Ne. Pour les ions Li nous avons quelques indications expérimentales dues à Gilbert [3]. Celui-ci donne le rapport Φ_2/Φ_3, des fractions des ions portant respectivement les charges 2 et 3 pour un certain nombre de vitesses échelonnées entre 2 et 14 MeV pour ^{7}Li. L'incertitude statistique sur chaque point est assez grande et il est impossible d'ajuster une courbe reliant les différents points. Le problème de l'état de charge des ions peut être abordé du point de vue théorique. Mentionnons les travaux de Bohr et ses collaborateurs, de Knipp-Teller [10] repris récemment par Lonchamp [4], puis par Papineau [16]. Les résultats obtenus ont encore un caractère approximatif en raison des hypothèses simplificatrices qu'ils nécessitent. Un point particulièrement controversé est celui de l'étude de la courbe aux approches de la valeur maximum. Des divergences assez grandes

subsistent, les valeurs expérimentales dans cette région sont rares ou inexistantes. Dans le cas de ^{7}Li la valeur maximum 3 serait atteinte à mieux de 1 % près pour une énergie de 30,5 MeV d'après Papineau [16], de 18 MeV d'après Bohr [17]. D'après nos résultats la valeur 3 est déjà atteinte à 25 MeV ; ce qui est compatible avec les calculs de Bohr. La courbe de charge utilisée par Lonchamp [4] coïncide avec celle de Papineau pour $\overline{Z} \leqslant 2$, mais donne des valeurs supérieures d'environ 0,1 unité de charge pour $\overline{Z} > 2$. Cet écart peut s'expliquer par le fait que le paramètre γ introduit par Knipp-Teller, rapport de la vitesse de l'ion ne peut être supposé indépendant de la vitesse de l'ion ; d'après Reynolds et Zucker [13] γ diminuerait lorsque la vitesse croît.

VIII. **Remarques finales au sujet de la courbe parcours énergie des ions lithium.** — Avec les données actuellement à notre disposition, il est possible de tracer une courbe parcours-énergie des ions $^7_3$Li et, partant de tous les ions Li. Cette courbe est valable pour des émulsions Ilford C_2 d'une densité correspondant à la validité de la courbe des protons classique. Au delà du point expérimental que nous venons de déterminer : $E = 25{,}2_2$ MeV ; $R = 80{,}7_6$ μ, la précision de l'ordre de 1 % au voisinage de ce point tend vers les énergies croissantes à se confondre avec celle de la courbe des protons. Entre 24 et 9 MeV, il résulte de nos mesures que la valeur de C reste sensiblement invariable. L'incertitude sur ce tronçon ne devrait pas dépasser 2 %. En dessous de notre deuxième point expérimental $E = 9{,}0_2$ MeV ; $R = 18{,}7_4$ μ nous extrapolons la courbe précédente en nous servant :

a) D'un point déduit des mesures de Gilbert sur $^8_3$Li. Ce point est situé dans une région où la dispersion des mesures est relativement faible. Par ailleurs, il est en accord avec les déterminations de Armstrong et Frye [24]. Transformé en $^7_3$Li le point est : $E = 3{,}7_3$ MeV ; $R = 7{,}4$ μ. La constante C relative à ce point est de $2{,}6_5$ μ. Comme critère d'extrapolation, nous utilisons l'hypothèse qu'entre 9 MeV et 3,7 MeV la constante C diminue proportionnement à la vitesse de 2,90 μ à 2,65 μ.

b) Du point ^{7}Li de Cüer-Lonchamp [18] : $E = 0{,}82_2$ MeV ; $R = 2{,}0_4$ μ. Ce point est en accord avec les mesures de Faraggi [22] et celles de Neuendorffer, Inglis, Hanna [23] sur ^{6}Li.

C'est en dessous de 3 MeV que les divergences entre les courbes proposées sont les plus sérieuses. Pour ^{8}Li à 1 MeV les parcours proposés vont de 2,4 μ à 3,6 μ. Les parcours obtenus à partir de ^{8}Li semblent systématiquement supérieurs à ceux obtenus à partir de ^{7}Li ou ^{6}Li. Rappelons que le point de Cüer-Lonchamp-Faraggi est obtenu par la réaction

$$B^{10}(n, \alpha)\,^7\text{Li}$$

dans des plaques exposées à humidité ambiante. Les points ^{8}Li sont obtenus par exposition sous vide, on pourrait donc s'attendre dans ce cas à un pouvoir d'arrêt plus faible ce qui ne se produit pas. Le parcours ^{7}Li s'obtient par différence entre le parcours total $^7\text{Li} + {}^4_2\text{He}$ mesurable avec toute la précision souhaitable et le parcours d'une α de 1,47 MeV, celui-ci basé sur l'ensemble des courbes parcours-énergie des α, est certainement connu à mieux que 5 %. Les deux derniers points (3,7 MeV et 0,84 MeV) sont reliés par interpolation graphique. Il est très difficile de fixer l'ordre de grandeur de l'incertitude sur le tronçon de courbe correspondant aux énergies inférieures à 9 MeV, seules de nouvelles valeurs expérimentales pourraient permettre de répondre à cette question. Mentionnons néanmoins que l'influence d'une différence de densité dans les émulsions se fait moins sentir aux faibles énergies. Nous donnons en appendice sous forme de tableau les relations parcours-énergie pour ^{7}Li, ^{6}Li, ^{8}Li.

Nous tenons à remercier M. le Pr Cüer, Directeur du Laboratoire de Physique Corpusculaire, qui a bien voulu nous proposer ce travail, mettre à notre disposition des plaques exposées à Berkeley et en discuter les résultats. Cette étude prend place dans le programme d'établissement des courbes « parcours-énergie » du Laboratoire de Physique Corpusculaire de l'Université de Strasbourg.

Nous remercions le Pr Barkas qui a bien voulu exposer les émulsions, s'intéresser à ce travail et nous faire bénéficier de ses judicieux conseils.

Nous sommes très reconnaissants à Mme Robin de l'Institut de Physique Atomique de Lyon, qui a exécuté une partie des nombreuses mesures nécessitées par cette étude.

P. S. — Ce manuscrit était déjà rédigé lorsque nous avons eu connaissance d'une publication de D. L. Livesey [25] qui étudie avec une émulsion C_2 les photodésintégrations des éléments légers contenus dans l'émulsion entre autre la réaction

$$^{12}\text{C} + h\nu \rightarrow {}^1_1\text{H} + {}^4_2\text{He} + {}^7\text{Li} - 24{,}6 \text{ MeV}.$$

A partir de l'analyse des étoiles par le bilan des moments, l'auteur obtient un grand nombre de points ^{7}Li dans la région particulièrement intéressante entre 3 μ et 10 μ, il en déduit une relation parcours-énergie expérimentale qui est en parfait accord avec les points expérimentaux de Neuendorfler, Faraggi, Cüer et Lonchamp dans ce même domaine d'énergie.

Manuscrit reçu le 24 janvier 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Barkas and Bowker, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 207.
[2] Deutsch, *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 499 et *U. C. R. L.*, 1958, 2258.
[3] Gilbert, *U. C. R. L.*, 1954, **2**, 771.
[4] Lonchamp, *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 89.
[5] Vigneron, *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 145.
[6] Lonchamp, *Ann. Physique*, 1955, **10**, 201.
[7] Barkas, *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 1019.
[8] Rotblat, *Nature*, 1951, **167**, 550.
[9] Wilkins, *J. J. Report A.E.R.E.*, G/R 664 Harwell, 1951.
[10] Knipp et Teller, *Phys. Rev.*, 1941, **59**, 659.
[11] Hall, *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 504.
[12] Dissanaike, *Phil. Mag.*, 1953, **44**, 1051.
[13] Reynolds, Scott et Zucker, *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 671.
[14] Stephens et Walker, *Phil. Mag.*, 1954, **45**, 543.
[15] Hublard et Lauer, *Phys. Rev.*, 1956, **98**, 1814.
[16] Papineau, Publication du C. E. N. de Saclay, 1956.
[17] Bohr (N.), Kgl. Danske Videnskab. Selskab Nat. fys. Nedd, 1948, 00, 18.
[18] Cuer-Lonchamp, *C. R. Acad. Sc.*, 1951, **232**, 1824.
[19] Barkas-Young, *U. C. R. L.*, 2589 Rev.
[20] Reynolds, Wily et Zucker, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 474.
[21] Reynolds, Wily et Zucker, *Phys. Rev.*, 1955, **98**, 1825.
[22] Faraggi, *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1223.
[23] Neuendorfer, Inglis et Hanna, *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 75.
[24] Armstrong et Frye, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 335.
[25] Livesey (D. L.), *Canad. J. Physics*, 1956, **34**, 219.
[26] Cuer-Jung, *J. Physique Rad.*, 1951, **52**, 12.

APPENDICE

Relation parcours-énergie pour $^7_3$Li		Relation parcours-énergie pour $^8_3$Li		Relation parcours-énergie pour Li$_\varepsilon$	
Énergie (MeV)	Parcours (μ)	Énergie (MeV)	Parcours (μ)	Énergie (MeV)	Parcours (μ)
0,84	2,0	$0,9_6$	$2,3_3$	$0,7_2$	$1,7_1$
$1,9_0$	4,0	$2,1_7$	$4,5_7$	$1,6_3$	$3,4_3$
$3,0_0$	6,0	$3,4_3$	$6,8_6$	$2,5_7$	$5,1_4$
$3,7_3$	7,4	$4,2_6$	$8,5_0$	$3,2_0$	$6,3_4$
$4,4_0$	$8,5_5$	$5,0_0$	$9,7_6$	$3,7_7$	$7,3_2$
$4,9_2$	9,5	$5,6_3$	10,9	$4,2_2$	$8,1_6$
$5,3_9$	10,4	$6,1_7$	11,9	$4,6_2$	$8,9_2$
$5,8_3$	11,3	$6,6_6$	12,9	$5,0_0$	$9,6_9$
$6,2_3$	12,1	$7,1_2$	$13,8_5$	$5,3_4$	10,4
$6,6_1$	$12,9_5$	$7,5_5$	14,8	$5,6_6$	11,1
$6,9_6$	13,7	$7,9_6$	$15,6_5$	$5,9_7$	11,7
$7,6_3$	15,3	$8,7_2$	17,5	$6,5_4$	13,1
$8,2_4$	16,7	$9,4_2$	19,1	$7,0_6$	14,3
$9,0_2$	18,7	10,3	21,4	$7,7_3$	16,1
$9,2_9$	19,5	10,6	22,3	$7,9_6$	16,7
$9,5_5$	20,3	10,9	23,3	$8,1_9$	17,4
11,0	24,1	12,6	27,6	$9,4_6$	18,2
12,1	27,3	13,8	28,2	10,3	20,9
13,0	30,3	14,9	34,6	11,2	23,5
13,9	33,3	15,9	38,0	11,9	26,0
15,6	38,9	17,8	44,5	13,4	30,9
17,1	44,5	19,5	50,9	14,6	35,7
18,4	49,9	21,1	57,1	15,8	40,3
19,7	55,2	22,5	63,1	16,9	44,8
20,9	$60,3_5$	23,9	69	17,9	$49,2_5$
$23,9_5$	74,4	27,4	85,1	20,5	63,8
24,6	77,4	28,1	88,5	21,1	$66,3_5$
25,2	80,8	28,8	92,3	21,6	$69,2_5$
26,1	85,0	29,8	97,2	22,3	70,4
27,9	94,4	$31,8_5$	108	23,9	78,5
$29,5_5$	104	33,8	118,5	25,3	$86,4_5$
31,1	113	35,6	129	26,7	94,3
34,8	135	39,8	154,5	$29,8_5$	113,5
38,1	157	43,6	179	32,7	132
41,2	178	47,1	203,5	35,3	150
$44,0_5$	199	50,4	237	37,8	168
46,7	219	53,4	250	$40,0_5$	185,5
49,2	232	56,3	273	42,2	202,5
53,9	279	61,7	319	$46,2_5$	236,5
58,3	317	66,6	363	$49,9_5$	269,5
62,3	353	71,2	406	53,4	302
66,1	392,5	$75,5_5$	449	$56,6_5$	334
69,6	429	79,6	491	59,7	365,5
76,3	501	87,2	573	65,4	427,5
82,4	572	94,2	654	70,6	488
88,1	642	100,7	734	$75,5_5$	548
93,5	710	106,9	812	80,1	606
98,5	778	112,6	889	84,4	664
110,1	944	125,9	1 080	$92,2_5$	806
120,6	1 105	138,0	1 265	103,4	945
130,3	1 264	149,0	1 446	111,7	1 081
139,3	1 420	159,3	1 624	119,4	1 215

L'ÉLASTICITÉ DU MILIEU CRISTALLIN

I. — L'ÉNERGIE POTENTIELLE D'UN CRISTAL ET LES CONSTANTES DE RAPPEL ATOMIQUES

Par JEAN LAVAL,

Collège de France, Paris.

Je développe la théorie de l'élasticité cristalline esquissée dans le mémoire « Sur l'élasticité du milieu cristallin ». (L'état solide, 9e Congrès de Physique Solvay, Stoops, Bruxelles, 1952, p. 273). Cette théorie est fondée sur la loi de Hooke, et traite donc seulement de déformations minimes. Je ferai usage du calcul tensoriel mais conserverai des coordonnées cartésiennes rapportées à 3 vecteurs unitaires, orthogonaux, de même module (repère orthonormé). L'emploi de telles coordonnées allège les calculs et n'entraîne nulle restriction : il est facile de transcrire les résultats dans n'importe quel autre système de référence. Je présenterai par V^α ($\alpha = 1, 2, 3$) les projections orthogonales de tout vecteur $\boldsymbol{V}$ sur les axes de coordonnées et, selon la règle courante, j'écrirai les indices de covariance en bas des symboles tensoriels, les indices de contrevariance en haut.

La position moyenne d'un atome sera définie par trois translations :

$$\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} + \boldsymbol{u}_j^m.$$

La première, $\boldsymbol{m}$, est une translation du réseau cristallin ; la seconde, $\boldsymbol{j}$, est inscrite dans la maille ; la troisième, $\boldsymbol{u}_j^m$, exprime le déplacement de l'atome à partir de sa position moyenne $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j}$.

Je désignerai par $\boldsymbol{m}, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{q}, \ldots$ les translations du réseau cristallin, par $\boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}, \boldsymbol{l}, \ldots$ les vecteurs qui définissent les positions des atomes dans la maille, par $\boldsymbol{x}_j^m$, $\boldsymbol{x}_{j\ k}^{m-p}$, ... les translations $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - (\boldsymbol{p} + \boldsymbol{k})$, ... prises pour variables ; enfin, pour abréger, j'appellerai atome mj, celui qui se trouve en position moyenne $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j}$.

I. Les constantes de rappel entre les atomes. — Un atome pk ayant accompli un déplacement $\boldsymbol{u}_k^p$ à partir de sa position moyenne, exerce sur un atome mj ayant effectué de même un déplacement $\boldsymbol{u}_j^m$, une force de rappel $\boldsymbol{f}_{j\ k}^{m-p}$ qui a pour composantes :

$$f^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha}} = \sum_\beta C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} (u_j^{m\beta} - u_k^{p\beta}). \tag{1}$$

Les 9 constantes de rappel $C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}}$ ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$) forment un tenseur d'ordre 2 covariant en α et β ; les composantes $u_j^{m\beta} - u_k^{p\beta}$ du déplacement relatif ($\boldsymbol{u}_j^m - \boldsymbol{u}_k^p$) étant contrevariantes, la force de rappel est définie covariante. Cela posé, la force de rappel globale $\boldsymbol{F}_j^m$ appliquée sur l'atome mj s'exprime :

$$F^{m}_{\substack{j\\ \alpha}} = \sum_{\substack{pk\\ (\mathrm{p+k \neq m+j})}} \sum_\beta C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} (u_j^{m\beta} - u_k^{p\beta}) \tag{2}$$

La sommation sur p et k s'étend à tous les atomes du cristal hormis l'atome mj, lequel ne peut exercer une force de rappel sur lui-même. Pour lever cette restriction il suffit de prendre en compte des coefficients

$$C^{m-m}_{\substack{j\ \ j\\ \alpha\ \ \beta}} = - \sum_{\substack{pk\\ (\mathrm{p+k \neq m+j})}} C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}}. \tag{3}$$

De la sorte,

$$F^{m}_{\substack{j\\ \alpha}} = - \sum_{pk} \sum_\beta C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} u_k^{p\beta} \tag{4}$$

et

$$\sum_{pk} C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} = 0 \tag{5}$$

les sommations sur p et k s'étendant à l'atome mj.

Les coefficients $C^{m-m}_{\substack{j\ \ j\\ \alpha\ \ \beta}}$ sont positifs, de l'ordre de 10^{-7} dyne par U. X. (10^{-3} Å), les constantes de rappel $C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}}$ ($\boldsymbol{p} + \boldsymbol{k} \neq \boldsymbol{m} + \boldsymbol{j}$) en majorité négatives, généralement plus faibles.

II. Variation des constantes de rappel avec la dilatation thermique. — Quand la température s'élève, un cristal libre de toute contrainte extérieure se dilate, mais il conserve l'organisation réticulaire et, en général, sa structure atomique et sa symétrie. C'est qu'il est soumis exclusivement à des tensions. Elles sont développées par l'agitation thermique des atomes. Déplacés uniformément par la dilatation, les atomes exercent des forces de rappel les uns sur les autres ; de sorte que la dilatation développe à son tour des tensions qui s'opposent aux tensions thermiques. A température constante, l'équilibre finit par s'établir entre les tensions thermiques et les tensions opposées, le volume du cristal reste dès lors constant.

Envisageons donc un cristal, exempt de toute contrainte exercée par le milieu extérieur, d'abord à

l'état inerte : au zéro absolu de la température, l'agitation thermique éteinte ; puis porté à la température absolue Θ, l'agitation thermique rétablie. Prenons le système de référence invariablement lié au réseau du milieu cristallin inerte, l'origine des coordonnées sur la position d'équilibre d'un atome ; en outre, pour simplifier l'écriture, remplaçons les doubles coordonnées $m^\alpha + j^\alpha$, $p^\alpha + k^\alpha$, ... par des coordonnées simples m^α, p^α, ... [1] :

$$\mathrm{m}^\alpha = m^\alpha + j^\alpha ; \qquad \mathrm{p}^\alpha = p^\alpha + k^\alpha ; \ldots$$

Un atome en position d'équilibre $\mathbf{m}_0$, dans le milieu cristallin inerte vient, à la température Θ en position moyenne $\mathbf{m}_0 + \boldsymbol{\varkappa}^{\mathrm{m}}$ et en positions instantannées $\mathbf{m}_0 + \boldsymbol{\varkappa}^{\mathrm{m}} + \boldsymbol{u}^{\mathrm{m}}$; $\boldsymbol{\varkappa}^{\mathrm{m}}$ est le déplacement produit par la dilatation, $\boldsymbol{u}^{\mathrm{m}}$ l'élongation de l'oscillation thermique globale.

Le milieu cristallin en état stable est le siège d'un champ de forces conservatif, et l'énergie potentielle (négative), $\mathcal{W}$, d'un cristal est donc une fonction des coordonnées des atomes. Développons cette fonction en série suivant les puissances entières et positives des déplacements globaux :

$$v^{\mathrm{m}^\alpha} = \varkappa^{\mathrm{m}^\alpha} + u^{\mathrm{m}^\alpha}.$$

Les atomes étant en équilibre dans le milieu cristallin inerte, les termes du premier degré sommés donnent un total nul ; et, l'assise superficielle où le champ de forces n'est plus triplement périodique supposée de volume négligeable, l'énergie potentielle à la température Θ, rapportée aux coordonnées m_0^α des atomes dans le milieu cristallin inerte, s'exprime :

$$\mathcal{W}_{(\Theta)} = E_0 + \frac{1}{2!}\sum_{\mathrm{mp}}\sum_{\alpha\beta} C_0{}^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta}\, v^{\mathrm{m}^\alpha} v^{\mathrm{p}^\beta} + \frac{1}{3!}\sum_{\mathrm{mpq}}\sum_{\alpha\beta\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, v^{\mathrm{m}^\alpha} v^{\mathrm{p}^\beta} v^{\mathrm{q}^\gamma} + \ldots \text{ [2]} ; \quad (6)$$

$$C_0{}^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta} = \left[\frac{\partial^2 \mathcal{W}}{\partial x^{\mathrm{m}^\alpha}\partial x^{\mathrm{p}^\beta}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{\mathrm{m}} = \mathbf{m}_0\,;\ \boldsymbol{x}^{\mathrm{p}} = \mathbf{p}_0)} ;$$

$$D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma} = \left[\frac{\partial^3 \mathcal{W}}{\partial x^{\mathrm{m}^\alpha}\partial x^{\mathrm{p}^\beta}\partial x^{\mathrm{q}^\gamma}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{\mathrm{m}} = \mathbf{m}_0\,;\ \boldsymbol{x}^{\mathrm{p}} = \mathbf{p}_0\,;\ \boldsymbol{x}^{\mathrm{q}} = \mathbf{p}_0)} ;$$

$$\alpha, \beta, \gamma = 1, 2\ 3.$$

Mais la même énergie peut aussi être rapportée aux coordonnées

$$\mathrm{m}^\alpha = \mathrm{m}_0^\alpha + \varkappa^\alpha$$

des positions moyennes occupées par les atomes à la même température, donc être développée en série suivant les puissances entières et positives des déplacements u^{m^α}. Pour atteindre ce résultat il suffit de remplacer, dans l'expression (6), v^{m^α} par $\varkappa^{\mathrm{m}^\alpha} + u^{\mathrm{m}^\alpha}$. On obtient :

$$\mathcal{W}_{(\Theta)} = \mathcal{W}_{0(\Theta)} + \sum_{\mathrm{m}}\sum_{\alpha} B^{\mathrm{m}}_{\alpha}\, u^{\mathrm{m}^\alpha} + \frac{1}{2!}\sum_{\mathrm{mp}}\sum_{\alpha\beta} C^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta}\, u^{\mathrm{m}^\alpha} u^{\mathrm{p}^\beta} + \frac{1}{3!}\sum_{\mathrm{mpq}}\sum_{\alpha\beta\gamma} D^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, u^{\mathrm{m}^\alpha} u^{\mathrm{p}^\beta} u^{\mathrm{q}^\gamma} + \ldots \quad (7)$$

et

$$\mathcal{W}_{0(\Theta)} = E_0 + \frac{1}{2!}\sum_{\mathrm{mp}}\sum_{\alpha\beta} C_0{}^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta}\, \varkappa^{\mathrm{m}^\alpha} \varkappa^{\mathrm{p}^\beta} + \frac{1}{3!}\sum_{\mathrm{mpq}}\sum_{\alpha\beta\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, \varkappa^{\mathrm{m}^\alpha} \varkappa^{\mathrm{p}^\beta} \varkappa^{\mathrm{q}^\gamma} + \ldots \quad (8)$$

$$B^{\mathrm{m}}_{\alpha} = \sum_{\mathrm{p}}\sum_{\beta} C_0{}^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta}\, \varkappa^{\mathrm{p}^\beta} + \frac{1}{2!}\sum_{\mathrm{pq}}\sum_{\beta\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, \varkappa^{\mathrm{p}^\beta} \varkappa^{\mathrm{q}^\gamma} + \ldots \quad (9)$$

$$C^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta} = C_0{}^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta} + \sum_{\mathrm{q}}\sum_{\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, \varkappa^{\mathrm{q}^\gamma} + \ldots \quad (10)$$

$$= \left[\frac{\partial^2 \mathcal{W}_{(\Theta)}}{\partial x^{\mathrm{m}^\alpha}\partial x^{\mathrm{p}^\beta}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{\mathrm{m}} = \mathbf{m}\,;\ \boldsymbol{x}^{\mathrm{p}} = \mathbf{p})} \quad (11)$$

En outre

$$C^{\mathrm{p}-\mathrm{m}}_{\beta\;\;\alpha} = \left[\frac{\partial^2 \mathcal{W}_{(\Theta)}}{\partial x^{\mathrm{p}^\beta}\partial x^{\mathrm{m}^\alpha}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{\mathrm{p}} = \mathbf{p}\,;\ \boldsymbol{x}^{\mathrm{m}} = \mathbf{m})} = C^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta}. \quad (12)$$

Envisageons maintenant cette opération. Dans le cristal à la température Θ et libre de toute contrainte exercée par le milieu extérieur, l'agitation thermique des atomes s'éteint, mais en même temps des tensions égales aux tensions thermiques sont appliquées sur le cristal de sorte qu'il conserve le même volume et la même forme. Cela accompli, chaque atome est en équilibre dans la position moyenne atteinte à la température Θ ; donc les forces de cohésion qui l'unissent aux autres atomes ont une résultante $\boldsymbol{R}^{\mathrm{m}}$ nulle. D'autre part, le cristal en cet état prend une énergie potentielle égale à $\mathcal{W}_{0(\Theta)}$ (8). C'est l'énergie donnée par la formule (7) où l'on pose : $u^{\mathrm{m}^\alpha} = u^{\mathrm{p}^\beta} = \ldots = 0$.

En conséquence :

$$R^{\mathrm{m}}_{\alpha} = -\left[\frac{\partial \mathcal{W}_{(\Theta)}}{\partial x^{\mathrm{m}^\alpha}}\right]_{(\boldsymbol{x}^{\mathrm{m}} = \mathbf{m})} = -B^{\mathrm{m}}_{\alpha}$$

donc

$$B^{\mathrm{m}}_{\alpha} = 0. \quad (13)$$

Pour obtenir des résultats conformes à la loi de Hooke, nous devons limiter le développement en série (7) aux termes du second degré. A cette approximation, l'énergie potentielle du cristal s'exprime, compte tenu de (13) :

$$\mathcal{W}_{(\Theta)} = \mathcal{W}_{0(\Theta)} + \frac{1}{2!}\sum_{\mathrm{mp}}\sum_{\alpha\beta} C^{\mathrm{m}-\mathrm{p}}_{\alpha\;\;\beta}\, u^{\mathrm{m}^\alpha} u^{\mathrm{p}^\beta}. \quad (14)$$

[1] Pour éviter toute confusion, il sera entendu que tout symbole tensoriel ne renfermant pas les lettres j, k, l, ... qui désignent les positions des atomes dans la maille, se rapporte à des coordonnées simples, sauf, bien entendu, s'il s'agit d'un motif cristallin monoatomique, auquel cas nous le préciserons.

[2] Tous les rapports $|v^{\mathrm{m}^\alpha}/m_0^\alpha|$, $|v^{\mathrm{p}^\alpha}/p_0^\alpha|$ ..., restent minimes comparés à l'unité, même lorsque la température du cristal est voisine du point de fusion. Cela justifie le développement en série (6).

Nous avons supposé que le déplacement accompli par chaque atome hors de sa position moyenne est réduit à l'élongation de l'oscillation thermique globale. Le même raisonnement conduit à la même conclusion si ce déplacement est la résultante de plusieurs composantes, comprenant, outre l'élongation $\boldsymbol{u}^{\mathrm{m}}$ de l'oscillation thermique, l'élongation $\boldsymbol{u}_1^{\mathrm{m}}$ d'une oscillation excitée, le déplacement $\boldsymbol{u}_2^{\mathrm{m}}$ entraîné par une déformation statique, produite par des tensions appliquées sur le cristal s'ajoutant aux tensions thermiques. Mais le raisonnement et sa conclusion restent seulement valables si les déplacements relatifs,

$$[\boldsymbol{u}^{\mathrm{m}} + \boldsymbol{u}_1^{\mathrm{m}} + \boldsymbol{u}_2^{\mathrm{m}} - (\boldsymbol{u}^{\mathrm{p}} + \boldsymbol{u}_1^{\mathrm{p}} + \boldsymbol{u}_2^{\mathrm{p}})],$$

des atomes en contact, conservent des amplitudes minimes par rapport aux périodes du réseau cristallin, de sorte que les oscillations excitées ne provoquent point d'échauffement ni de refroidissement locaux et que l'agitation thermique reprend sensiblement après la déformation statique l'énergie qu'elle avait avant. Nous ferons seulement état des déplacements conformes à ces conditions, et nous pourrons ainsi confondre les constantes de rappel $C^{\mathrm{m-p}}_{\alpha\ \beta}$ propres aux déformations cinétiques (produites par des ondes élastiques) avec celles qui sont propres aux déformations linéaires.

L'énergie potentielle d'un cristal se décompose — comme nous le verrons plus loin (16) — en termes qui portent sur deux trois, ... atomes. Développons chaque terme en série de Taylor suivant les déplacements relatifs, $v^{\mathrm{m}\alpha} - v^{\mathrm{p}\alpha}$. $v^{\mathrm{p}\beta} - v^{\mathrm{q}\beta}$, $v^{\mathrm{q}\gamma} - v^{\mathrm{m}\gamma}$, ..., c'est-à-dire : prenons les dérivées par rapport à $m_0^\alpha - p_0^\alpha$, $p_0^\beta - q_0^\beta$ $q_0^\gamma - m_0^\gamma$, ... Puis sommons toutes les dérivées troisièmes qui sont en facteurs du même produit $v^{\mathrm{m}\alpha}\, v^{\mathrm{p}\beta}\, v^{\mathrm{q}\gamma}$. Nous obtenons une nouvelle expression de chaque coefficient $D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}$ (6). Ces expressions impliquent la relation :

$$\sum_{\mathrm{q}} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma} = 0$$

D'où il vient :

$$\sum_{\mathrm{q}}\sum_{\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, \varkappa^{\mathrm{q}\gamma} = -\sum_{\mathrm{q}}\sum_{\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, (\varkappa^{\mathrm{m}\gamma} - \varkappa^{\mathrm{q}\gamma})$$

et, compte tenu de (10)

$$C^{\mathrm{m-\ p}}_{\alpha\ \ \beta} = C_0{}^{\mathrm{m-p}}_{\alpha\ \ \beta} - \sum_{\mathrm{q}}\sum_{\gamma} D_0{}^{\mathrm{m,p,q}}_{\alpha\,\beta\,\gamma}\, (\varkappa^{\mathrm{m}\gamma} - \varkappa^{\mathrm{q}\gamma}) + \ldots$$

Les constantes de rappel $C^{\mathrm{m-p}}_{\alpha\ \beta}$ se rapportent aux positions moyennes des atomes (10). Ce sont celles qui sont prises en compte dans les formules (1), (2) et (4). Elles ont pour expression en double coordonnées $m^\alpha + j^\alpha$, $p^\alpha + k^\alpha$, ... ;

$$C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta(\Theta)}} = C_0{}^{m-\ p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} - \sum_{ql}\sum_{\gamma} D_0{}^{m,p,q}_{\substack{j\,k\,l\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} (\varkappa_j^{m\gamma} - \varkappa_l^{q\gamma}) + \ldots \quad (15)$$

$$\varkappa_j^{m\gamma} - \varkappa_l^{q\gamma} = \lambda^{j\gamma} - \lambda^{l\gamma} + \sum_{\delta} \eta^{\gamma}_{\delta(\Theta)} (m^\delta + j^\delta - q^\delta - l^\delta) \ ;$$

$$\gamma, \delta = 1, 2, 3.$$

$\eta^\gamma_{\delta(\Theta)}$ sont les déformations produites par la dilatation qui a lieu entre l'état inerte et à la température Θ ; $\boldsymbol{\lambda}^j$, $\boldsymbol{\lambda}^l$ sont les déplacements qu'accomplissent, au cours de la même dilatation, les réseaux formés respectivement par les atomes en position $\boldsymbol{j}$ et en position $\boldsymbol{l}$ dans la maille. Nous avons fixé l'origine des coordonnées sur la position moyenne d'un atome (position d'équilibre dans le milieu cristallin inerte). Si cet atome est en position $\boldsymbol{j}$, $\boldsymbol{\lambda}^j = 0$; et les déplacements $\boldsymbol{\lambda}^l$ sont comptés à partir du réseau constitué par les atomes en position $\boldsymbol{j}$: seuls sont définis les déplacements relatifs $\boldsymbol{\lambda}^j - \boldsymbol{\lambda}^l$.

La série (6) est rapidement convergente. Tant que ses termes d'ordre supérieur à 3 restent négligeables, les constantes de rappel $C^{m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$ varient suivant la loi linéaire avec les déformations thermiques η^γ_δ et les déplacements relatifs $\lambda^{j\gamma} - \lambda^{l\gamma}$ entraînés par ces déformations. Quand le milieu cristallin se dilate, les coefficients d'élasticité s'affaiblissent. C'est que les constantes de rappel $C^{m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$ diminuent en valeur absolue, non toutes, mais en grosse majorité. En conséquence, la somme

$$\sum_{ql}\sum_{\gamma} D_0{}^{m,p,q}_{\substack{j\,k\,l\\ \alpha\,\beta\,\gamma}} (\varkappa_j^{m\gamma} - \varkappa_l^{q\gamma})$$

qui figure dans les formules (15) prend, en général, le même signe que la constante de rappel $C_0{}^{m-p}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$ (donc elle est le plus souvent négative).

Notons bien que dans la formule (15), la dilatation n'est pas comptée à partir du zéro absolu de la température, mais à partir de l'état inerte. Elle comprend une dilatation liminaire, ayant lieu au zéro absolu quand l'agitation thermique supposée éteinte se rétablit, dilatation minime que l'on peut sans doute estimer par une extrapolation des dilatations mesurées, si l'on admet que les déformations η^γ_δ et les déplacements $\boldsymbol{\lambda}^l$ sont en gros proportionnels à l'énergie de l'agitation thermique.

Nous devons maintenant définir les propriétés tensorielles des constantes de rappel en prenant comme donnée l'énergie potentielle du milieu cristallin (14). Cette étude, pour simple qu'elle soit, exige un formalisme complexe. Afin de l'alléger nous ferons donc encore usage de coordonnées simples.

III. **L'énergie potentielle du milieu cristallin.** — Tout atome comporte un champ de forces, et dans un cristal, deux atomes, en position **m** et **p**, prennent l'un dans le champ de l'autre une énergie

potentielle mutuelle $w^{m,p}$ (ou $w^{p,m}$). On admet que l'énergie potentielle d'un cristal $\mathcal{W}$ (14) se réduit à la somme de ces énergies biatomiques :

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{mp \\ (p \neq m)}} w^{m,p}.$$

C'est supposer les atomes sphériques, doués d'une structure électronique rigide, donc générateurs d'un champ de forces constant. Telle n'est pas la réalité. Dans le milieu cristallin, la densité électronique ne s'annule en aucun point, les atomes ne sont pas délimités. Un cristal n'est donc pas formé d'atomes sphériques conservant individuellement une structure et un champ de forces invariables. C'est une assemblée de noyaux atomiques et d'électrons qui agissent tous les uns sur les autres, car chacun est dans le champ de forces de tous. Les noyaux et les électrons sont en nombre colossal dans le cristal le plus minuscule, et l'équation de Schrödinger portant sur des particules si nombreuses échappe au calcul. De ce fait, l'énergie potentielle du cristal ne peut être calculée directement. On l'estime par des approximations, en substituant au champ de forces véritable un champ self-consistent. Et, faisant uniquement état des réactions entre les atomes deux à deux, on la restreint aux énergies biatomiques.

Per Olov Löwdin (1948) [1] évalue l'énergie potentielle d'un cristal ionique par un procédé plus pertinent. Il définit les fonctions d'ondes des électrons engagés dans le cristal simplement par des combinaisons linéaires de leurs fonctions d'onde primitives, celles qu'ils avaient dans les ions libres. Selon le principe de Pauli et compte tenu du spin, chaque électron d'un cristal est dans un état particulier, donc les fonctions d'onde de tous les électrons engagés dans le même cristal sont orthogonales. Löwdin pose donc orthogonales ses combinaisons linéaires. Et cette condition lui suffit pour déterminer les coefficients qu'elles renferment. Il porte les fonctions d'ondes obtenues dans l'hamiltonien du cristal, et il évalue l'énergie potentielle. Outre les énergies biatomiques $w^{m,p}$, il trouve des énergies triatomiques $w^{m,p,q}$ (portant sur 3 atomes en position **m**, **p** et **q**).

Depuis l'année 1948, pendant laquelle Löwdin a publié l'étude dont je viens de retracer les grands traits, A. Herpin (1953) [2] a estimé les composantes triatomiques des énergies de Van der Waals dans les cristaux ioniques. Stig O. Lundqvist (1955) [3] a développé la théorie de Löwdin et l'a vérifiée en évaluant les oscillations principales qui ont lieu dans le sel gemme (NaCl) et la sylvine (KCl) C'est un fait bien établi : l'énergie potentielle d'un cristal comprend des termes triatomiques. Ils sont imposés par la solidarité des électrons et des noyaux qui forment le milieu cristallin. Mais il n'est pas nécessaire de calculer exactement l'énergie potentielle d'un cristal pour reconnaître qu'elle est irréductible à une somme d'énergies biatomiques.

Les atomes constituant le milieu cristallin se pénètrent non seulement deux à deux, mais trois à trois, quatre à quatre, probablement en nombre encore plus grand. J'entends par là que les fonctions d'onde d'électrons faiblement liés, appartenant à trois, quatre, ... atomes voisins, se recouvrent dans un même espace, de volume considérable, où elles conservent toutes des amplitudes sensibles. Et cette pénétration multiple développe des énergies potentielles, d'interaction électrostatique, de corrélation électronique (dites encore d'échange), qui portent sur trois, quatre, ... atomes. L'énergie potentielle d'un cristal s'exprime donc :

$$\mathcal{W} = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{mp \\ (p \neq m)}} w^{m,p} + \frac{1}{3!} \sum_{\substack{mpq \\ (m \neq p; p \neq q; q \neq m)}} w^{m,p,q} + \dots \quad (16)$$

IV. **Propriétés des constantes de rappel atomiques.** — Les énergies potentielles $w^{m,p}$, $w^{m,p,q}$, ... sont déterminées par les translations $\mathbf{m} - \mathbf{p}$, $\mathbf{p} - \mathbf{q}$, ... du milieu cristallin. Si les atomes sont écartés légèrement de leurs positions moyennes ; si les translations $\mathbf{m} - \mathbf{p}$, $\mathbf{p} - \mathbf{q}$, ... deviennent $\mathbf{m} + \boldsymbol{u}^m - (\mathbf{p} + \boldsymbol{u}^p)$, $\mathbf{p} + \boldsymbol{u}^p - (\mathbf{q} + \boldsymbol{u}^q)$, ... tous les rapports $|\mathbf{u}^m - \mathbf{u}^p| / |\mathbf{m} - \mathbf{p}|$, ... restant minimes auprès de l'unité, chaque énergie varie, mais faiblement. Et nous pouvons exprimer cette variation en développant chaque énergie en série suivant les puissances entières et positives des composantes u^{m-p^α}, u^{p-q^α}, ... des déplacements relatifs :

$$\boldsymbol{u}^{m-p} = \boldsymbol{u}^m - \boldsymbol{u}^p ; \quad \boldsymbol{u}^{p-q} = \boldsymbol{u}^p - \boldsymbol{u}^q ; \dots$$

Cependant, toute énergie triatomique $w^{m,p,q}$ est fonction de trois translations $\mathbf{m} - \mathbf{p}$, $\mathbf{p} - \mathbf{q}$, $\mathbf{q} - \mathbf{m}$, qui ne sont pas indépendantes

$$[(\mathbf{m} - \mathbf{p}) + (\mathbf{p} - \mathbf{q}) + (\mathbf{q} - \mathbf{m}) = 0].$$

Mais chacun des 3 atomes m, p, q, étant dans le champ de forces produit par les deux autres, toute énergie triatomique se résout en 3 termes [1], [2], [3] :

$$w^{m,p,q} = w^{q-m,m-p} + w^{m-p,p-q} + w^{p-q,q-m}.$$

Chaque termes exprime l'énergie potentielle due à l'action conjuguée de deux atomes sur le troisième ; il est fonction seulement de deux translations, qui sont indépendantes. Ainsi, l'énergie $w^{q-m,m-p}$, provenant de l'action exercée sur l'atome m par les atomes p et q, ne varie qu'avec les translations $\mathbf{q} - \mathbf{m}$ et $\mathbf{m} - \mathbf{p}$; elle peut donc être développée en une série de puissances entières et positives de u^{q-m^α} et u^{m-p^α}. En conséquence, il est possible de développer en série l'énergie triatomique globale, $w^{m,p,q}$, suivant les composantes, u^{m-p^α}, u^{p-q^α} et u^{q-m^α} des trois déplacements relatifs, $\boldsymbol{u}^{m-p}$, $\boldsymbol{u}^{p-q}$

et u^{q-m}. Nous admettrons, pour la même raison, que chaque énergie tétra-atomique $w^{m,p,q,r}$ est décomposable en quatre termes, chacun d'eux étant fonction de trois translations seulement. De la sorte chaque énergie tétraatomique peut être développée en série suivant les composantes des six déplacements relatifs, $u^{m-p}, \ldots, u^{p-r}$. Et ainsi de suite.

Nous avons :

1°

$$w^{m,p} = w_0{}^{m-p} - \sum_\alpha \mathcal{B}^{m-p}_{\alpha}\, u^{m-p^\alpha} - \frac{1}{2!}\sum_{\alpha\beta} C_2{}^{m-p}_{\alpha\;\beta}\, u^{m-p^\alpha}\, u^{m-p^\beta} - \ldots$$

$$\mathcal{B}^{m-p}_{\alpha} = -\left[\frac{\partial w^{m,p}}{\partial x^{m-p^\alpha}}\right]_{(x^{m-p} = m-p)} ; \quad C_2{}^{m-p}_{\alpha\;\beta} = -\left[\frac{\partial^2 w^{m,p}}{\partial x^{m-p^\alpha}\,\partial x^{m-p^\beta}}\right]_{(x^{m-p} = m-p)} \qquad (17)$$

2°

$$w^{m,p,q} = w_0{}^{m,p,q} - \sum_\alpha \left(\mathcal{B}^{m-p,q}_{\alpha}\, u^{m-p^\alpha} + \mathcal{B}^{p-q,m}_{\alpha}\, u^{p-q^\alpha} + \mathcal{B}^{q-m,p}_{\alpha}\, u^{q-m^\alpha}\right)$$

$$-\frac{1}{2!}\sum_{\alpha\beta}\Big(\mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\;\beta}\, u^{m-p^\alpha}\, u^{m-p^\beta} + \mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\;\;\beta}\, u^{m-p^\alpha}\, u^{p-q^\beta} + \mathcal{C}^{m-p,q-m}_{\alpha\;\;\beta}\, u^{m-p^\alpha}\, u^{q-m^\beta} + \ldots$$

$$\ldots\ldots + \mathcal{C}^{q-m,p}_{\alpha\;\beta}\, u^{q-m^\alpha}\, u^{q-m^\beta}\Big) \qquad (18)$$

$$- \ldots$$

$$\mathcal{B}^{m-p,q}_{\alpha} = -\left[\frac{\partial w^{m,p,q}}{\partial x^{m-p^\alpha}}\right]_{(x^{m-p} = m-p)}$$

$$\mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\;\beta} = -\left[\frac{\partial^2 w^{m,p,q}}{\partial x^{m-p^\alpha}\,\partial x^{m-p^\beta}}\right]_{(x^{m-p} = m-p)}$$

$$\mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\;\;\beta} = -\left[\frac{\partial^2 w^{m,p,q}}{\partial x^{m-p^\alpha}\,\partial x^{p-q^\beta}}\right]_{(x^{m-p} = m-p\,;\;\; x^{p-q} = p-q)} \qquad (19)$$

....

Portons les séries (17 ; 18 ; ...) dans la série (16) et prenons pour variables, au lieu des composantes u^{m-p^α} des déplacements relatifs, les composantes $u^{m^\alpha}, u^{p^\alpha}$ des déplacements absolus. Les termes du premier degré sommés donnant un total nul, nous retombons sur l'expression (14) qui se trouve de la sorte justifiée. Et nous obtenons :

$$\underset{(p\neq m)}{C^{m-p}_{\alpha\;\beta}} = C_2{}^{m-p}_{\alpha\;\beta} + C_3{}^{m-p}_{\alpha\;\beta} + \ldots ; \qquad (20)$$

le coefficient $C_2{}^{m-p}_{\alpha\;\beta}$ dérivant d'une énergie biatomique (17), le coefficient $C_3{}^{m-p}_{\alpha\;\beta}$, dérivant d'énergies triatomiques (18 ; 19), etc. ;

$$C_3{}^{m-p}_{\beta\;\alpha} = \sum_{\substack{q \\ (m\neq p;\; p\neq q;\; q\neq m)}} \left(\mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\;\beta} + \mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\beta\;\;\alpha} - \mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\;\;\beta} - \mathcal{C}^{q-m,m-p}_{\alpha\;\;\beta}\right) \qquad (21)$$

En outre :

$$C_2{}^{m-m}_{\alpha\;\beta} = C_2{}^{m-m}_{\alpha\;\beta} = -\sum_{\substack{p \\ (p\neq m)}} C_2{}^{m-p}_{\alpha\;\beta}$$

$$C_3{}^{m-m}_{\alpha\;\beta} = C_3{}^{m-m}_{\beta\;\alpha} = -\sum_{\substack{p \\ (p\neq m)}} C_3{}^{m-p}_{\alpha\;\beta}$$

$$= -\sum_{\substack{pq \\ (q\neq p;\; q\neq m)}} \left(\mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\;\beta} - \mathcal{C}^{q-m,m-p}_{\alpha\;\;\beta}\right) \qquad (22)$$

de sorte que

$$C^{m-m}_{\alpha\;\beta} = -\sum_{\substack{p \\ (p\neq m)}} C^{m-p}_{\alpha\;\beta} \qquad (23)$$

Mais, si α et β sont distincts, les coefficients $\mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\beta\;\;\alpha}$ et $\mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\;\;\beta}$ (19) ne sont pas égaux ; de même, les coefficients $\mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\beta\;\;\alpha}$ et $\mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\alpha\;\;\beta}$ diffèrent, ... Les constantes de rappel $C^{m-p}_{\alpha\;\beta}$ ($m \neq p$) (20), entre deux atomes, déduites directement des séries (17 ; 18 ; ...) ne sont donc pas définies symétriques en α et β. Effectivement des coefficients $C_3{}^{m-p}_{\alpha\;\beta}$ calculés par A. Herpin [3] sont dépourvus de la symétrie en α et β. Mais ils dérivent d'une seule composante des énergies triatomiques : celle de Van der Waals. Ce résultat partiel ne prouve pas que les constantes de rappel

globales $C^{m-p}_{\alpha\ \beta}$ (20) sont dissymétriques en α et β. Pour déterminer la symétrie véritable des constantes de rappel, il convient d'abord de définir les propriétés de la force de rappel globale $\boldsymbol{F}^m$ ($\boldsymbol{F}_i^m$ en doubles coordonnées (2 ; 4)) appliquée sur chaque atome.

Les déplacements absolus $\boldsymbol{u}^m$, $\boldsymbol{u}^p$, déterminent les déplacements relatifs $\boldsymbol{u}^{m-p}$. En conséquence, les énergies potentielles $w^{m,p}$; $w^{m,p,q}$, ... (16) peuvent aussi être développées en série suivant les puissances entières et positives des composantes u^{m^α}, u^{p^α}, ... des déplacements absolus. En particulier, nous avons :

$$w^{m,p,q} = w_0{}^{m,p,q} + w_1{}^{m,p,q} + w_2{}^{m,p,q} + \dots \qquad (24)$$

$$w_1{}^{m,p,q} = \sum_\alpha \left(w'^{m,pq}_\alpha u^{m^\alpha} + w'^{p,qm}_\alpha u^{p^\alpha} + w'^{q,mp}_\alpha u^{q^\alpha}\right)$$

$$w'^{m,pq}_\alpha = \left[\frac{\partial w^{m,p,q}}{\partial x^{m^\alpha}}\right]_{(x^m = m)}$$

$$w_2{}^{m,p,q} = \frac{1}{2!}\sum_{\alpha\beta}\Big(w''^{m,pq}_{\alpha\beta} u^{m^\alpha} u^{m^\beta} + w''^{mp,q}_{\alpha\beta} u^{m^\alpha} u^{p^\beta} + w''^{mq,p}_{\alpha\beta} u^{m^\alpha} u^{q^\beta}) +$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots$$

$$\dots\dots\dots\dots\dots\dots + w''^{q,mp}_{\alpha\beta} u^{q^\alpha} u^{q^\beta}\Big)$$

$$w''^{m,pq}_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^2 w^{m,p,q}}{\partial x^{m^\alpha}\partial x^{m^\beta}}\right]_{(x^m = m)}; \qquad w''^{mp,q}_{\alpha\beta} = \left[\frac{\partial^2 w^{m,p,q}}{\partial x^{m^\alpha}\partial x^{p^\beta}}\right]_{(x^m = m;\ \ x^p = p)}.$$

Ordonnons la série (18) suivant les puissances croissantes de u^{m^α}, u^{p^α}, u^{q^α}. Sous cette nouvelle forme, la série (18) est égale, terme à terme, à la série (24) ; dans l'une et l'autre série, les composantes u^{m^α}, u^{p^β}, ... leurs produits $u^{m^\alpha} u^{r^\beta}$, ... sont affectés de coefficients égaux. D'où nous déduisons :

1°

$$\left.\begin{aligned} w'^{m,pq}_\alpha &= -\mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha + \mathcal{B}^{q-m,p}_\alpha \\ w'^{p,qm}_\alpha &= -\mathcal{B}^{p-q,m}_\alpha + \mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha \\ w'^{q,mp}_\alpha &= -\mathcal{B}^{q-m,p}_\alpha + \mathcal{B}^{p-q,m}_\alpha \end{aligned}\right\} \qquad (25)$$

Donc

$$w'^{m,pq}_\alpha + w'^{p,qm}_\alpha + w'^{q,mp}_\alpha = 0; \quad \alpha = 1, 2, 3.$$

En conséquence

$$\frac{\partial}{\partial x^{m^\alpha}}\left(w'^{m,pq}_\beta + w'^{p,qm}_\beta + w'^{q,mp}_\beta\right) = 0$$

c'est-à-dire :

$$w''^{m,pq}_{\alpha\beta} + w''^{mp,q}_{\alpha\beta} + w''^{mq,p}_{\alpha\beta} = 0; \quad \alpha, \beta = 1, 2, 3 \qquad (26)$$

2°

$$w''^{mp,q}_{\alpha\beta} = \mathcal{C}^{m-p,q}_{\alpha\ \beta} + \mathcal{C}^{q-m,p-q}_{\alpha\ \ \beta} - \mathcal{C}^{m-p,p-q}_{\alpha\ \ \beta} - \mathcal{C}^{q-m,m-p}_{\alpha\ \ \beta}. \qquad (27)$$

Entre deux atomes, en positions $\mathbf{m}$ et $\mathbf{p}$, les forces de cohésion dérivent d'une énergie potentielle :

$$\mathcal{W}^{m,p} = w^{m,p} + \sum_{\substack{q \\ (q\neq m;\ q\neq p)}} w^{m,p,q} + \dots \qquad (28)$$

L'atome p exerce sur l'atome m une force de cohésion $\vec{\mathcal{F}}^{m-p}$ telle que :

$$\mathcal{F}^{m-p}_\alpha = -\left[\frac{\partial \mathcal{W}^{m,p}}{\partial x^{m-p^\alpha}}\right]_{(x^{m-p} = m-p)} \qquad (29)$$

ou compte tenu de (17 ; 18)

$$\mathcal{F}^{m-p}_\alpha = \mathcal{B}^{m-p}_\alpha + \sum_q \mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha + \dots.$$

De même, l'atome m exerce sur l'atome p une force de cohésion $\vec{\mathcal{F}}^{p-m}$ telle que :

$$\mathcal{F}^{p-m}_\alpha = -\left[\frac{\partial \mathcal{W}^{m,p}}{\partial x^{p-m^\alpha}}\right]_{(x^{p-m} = p-m)}.$$

Comme $\boldsymbol{x}^{p-m} = -\boldsymbol{x}^{m-p}$, les forces de rappel entre deux atomes, et leurs composantes $\mathcal{B}^{m-p}_\alpha$, $\mathcal{B}^{p-m}_\alpha$ (dérivées de l'énergie biatomique $w^{m,p}$), $\mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha$, $\mathcal{B}^{p-m,q}_\alpha$ (dérivées de l'énergie triatomique $w^{m,p,q}$), ... sont égales et opposées

$$\vec{\mathcal{F}}^{p-m} = -\vec{\mathcal{F}}^{m-p}$$

$$\mathcal{B}^{p-m}_\alpha = -\mathcal{B}^{m-p}_\alpha; \quad \mathcal{B}^{p-m,q}_\alpha = -\mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha; \dots. \qquad (30)$$

Revenons aux égalités (25). Leurs seconds membres renferment les composantes triatomiques des forces de cohésion par deux, égales et opposées : par exemple, $\mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha$ et $\mathcal{B}^{p-m,q}_\alpha = -\mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha$. Ce sont donc les égalités

$$\mathcal{B}^{p-m,q}_\alpha = -\mathcal{B}^{m-p,q}_\alpha \qquad (31)$$

qui entraînent les relations (26). Et les égalités (31)

se répétant pour toutes les composantes des forces de cohésion (30) les relations (26) se répètent pour les dérivées secondes des énergies biatomiques, tétraatomiques et suivantes.

Reportons-nous maintenant aux développements en série de l'énergie potentielle (17 ; 18 ; 24 ; . . .). Le milieu cristallin supposé stable, les termes du premier degré sommés donnent un total nul. Les forces de rappel appliquées sur les atomes dérivent des termes du second degré.

Sur l'atome m, s'exerce une force de rappel $\boldsymbol{f}^{m(pq)}$ qui dérive de l'énergie triatomique $w_2{}^{m,p,q}$ (24). Elle s'exprime :

$$f^{m(pq)}_{\alpha} = -\frac{\partial w_2{}^{m,p,q}}{\partial u^{m\alpha}}$$

$$= -\sum_{\beta} \left(w''^{m,pq}_{\alpha\beta}\, u^{m\beta} + w''^{mp\ q}_{\alpha\ \beta}\, u^{p\beta} + w''^{mq,p}_{\alpha\ \beta}\, u^{q\beta} \right).$$

Les trois dérivées

$$w''^{m,pq}_{\alpha\beta}, \quad w''^{mp,q}_{\alpha\beta}, \quad w''^{mq,p}_{\alpha\beta}$$

sont assujetties à la relation (26). En conséquence, la force de rappel $\boldsymbol{f}^{m(pq)}$, appliquée sur l'atome m, est la résultante de deux forces :

$$^{m(pq)} = \boldsymbol{f}^{m-p,q} + \boldsymbol{f}^{m-q,p}$$

$$f^{m-p,q}_{\alpha} = \sum_{\beta} w''^{mp,q}_{\alpha\beta}\, u^{m-p\beta}$$

$$f^{m-q,p}_{\alpha} = \sum_{\beta} w''^{mq,p}_{\alpha\beta}\, u^{m-q\alpha}$$

La première, $\boldsymbol{f}^{m-p,q}$, est proportionnelle aux composantes du déplacement relatif $\boldsymbol{u}^{m-p}$; elle est donc, exercée sur l'atome m par l'atome p ; la seconde $\boldsymbol{f}^{m-q,p}$, proportionnelle aux composantes du déplacement relatif $\boldsymbol{u}^{m-q}$, est exercée par l'atome q. Toute force de rappel dérivée d'une énergie triatomique a cette propriété. En conséquence, les énergies triatomiques apportent à la force de rappel globale, $\boldsymbol{F}^m$, appliquée sur chaque atome, ($\boldsymbol{F}^m_{;}$ en doubles coordonnées (2 ; 4)), une composante $\boldsymbol{F}_3{}^m$, telle que

$$F_{3\alpha}^{m} = \sum_{\substack{p \\ (p \neq m)}} \left(\sum_{\substack{q \\ (q \neq m;\, q \neq p)}} f^{m-p,q}_{\alpha} \right)$$

Et, compte tenu de (27) et de (21) il vient :

$$\boldsymbol{F}_3{}^m = \sum_{\substack{p \\ (p \neq m)}} \boldsymbol{f}_3{}^{m-p} \tag{32}$$

$$f_3{}^{m-p}_{\alpha} = \sum_{\beta} C_{3\,\alpha\ \beta}^{\ m-p}\, u^{m-p\beta}$$

La force de rappel $\boldsymbol{F}_3{}^m$ est donc la résultante des forces $\boldsymbol{f}_3{}^{m-p}$. Chaque force $\boldsymbol{f}_3{}^{m-p}$ est exercée sur l'atome m par un seul autre atome, et celle qui est exercée par l'atome p est proportionnelle aux composantes $u^{m-p\beta}$ de déplacement relatif $\boldsymbol{u}^{m-p}$.

Cette propriété n'appartient pas exclusivement aux composantes triatomiques $\boldsymbol{F}_3{}^m$ des forces de rappel globales $\boldsymbol{F}^m$. Elle est commune à toutes leurs composantes, qu'elles dérivent d'énergies biatomiques, tétraatomiques, etc. Car le raisonnement que nous avons fait pour établir l'égalité (32). s'applique à toutes les forces $\boldsymbol{F}^m_n$ ($n = 2, 3, 4 \ldots$) Ainsi, la force de rappel globale $\boldsymbol{F}^m$ appliquée sur chaque atome est la résultante de forces de rappel élémentaires $\boldsymbol{f}^{m-p}$, chacune exercée par un seul autre atome. Et nous avons démontré notre proposition initiale : à savoir que toute force de rappel élémentaire $\boldsymbol{f}^{m-p}$ ($\boldsymbol{f}^{m-p}_{;\ k}$ en doubles coordonnées (1)) est proportionnelle aux composantes $u^{m-p\beta}$ des déplacements relatifs. Cela est d'ailleurs inscrit dans l'expression globale de l'énergie potentielle (14). Nous avons :

$$F^{m}_{\alpha} = -\frac{\partial \mathcal{W}}{\partial u^{m\alpha}} = -\sum_{p}\sum_{\beta} C^{m-p}_{\alpha\ \ \beta}\, u^{p\beta}$$

Et, la relation (3 ; 23) prise en compte, il vient :

$$F^{m}_{\alpha} = \sum_{p}\sum_{\beta} C^{m-p}_{\alpha\ \ \beta}\, u^{m-p\beta} = \sum_{p} f^{m-p}_{\alpha}$$

La relation (23) sous la forme

$$C^{m-m}_{\alpha\ \ \beta} + \sum_{\substack{p \\ (p \neq m)}} C^{m-p}_{\alpha\ \ \beta} = 0$$

n'est autre que la somme de toutes les relations élémentaires (26) auxquelles satisfont les dérivées secondes de toutes les énergies $w^{m,p}$; $w^{m,p,q}$ . . . qui portent sur l'atome m.

Supposons l'agitation thermique éteinte. Dans le cristal libre de toute contrainte exercée par le milieu extérieur, chaque atome est en équilibre, et deux atomes exercent l'un sur l'autre des forces de cohésion $\vec{\mathfrak{F}}^{m-p}$ et $\vec{\mathfrak{F}}^{p-m}$ (29) égales et opposées (30).

Envisageons maintenant le cristal en état de déformation linéaire, l'agitation thermique encore éteinte. Le réseau cristallin a été modifié par la déformation. Mais, comme dans le cristal abandonné à lui-même, sous la nouvelle forme imposée au réseau cristallin, l'énergie potentielle de l'édifice atomique est minimale, et chaque atome se trouve en équilibre sinon il se déplacerait.

Les conditions d'équilibre étant les mêmes que dans le cristal libre de toute contrainte, il est logique d'admettre que dans le cristal déformé les nouvelles forces de cohésion entre deux atomes, $\vec{\mathfrak{F}}'^{m-p}$ et $\vec{\mathfrak{F}}'^{p-m}$, sont, comme les forces de cohésion primitives, $\mathfrak{F}^{m-p}$ et $\mathfrak{F}^{p-m}$, égales et opposées. Conformément à la loi de Hooke, c'est-à-dire en tenant pour nuls les termes d'ordre supérieur à deux dans les séries (17, 18. . . .), nous avons :

$$\vec{\mathfrak{F}}'^{m-p} = \vec{\mathfrak{F}}^{m-p} + \boldsymbol{f}^{m-p}\,; \qquad \vec{\mathfrak{F}}'^{p-m} = \vec{\mathfrak{F}}^{p-m} + \boldsymbol{f}^{p-m}.$$

Et, si les forces $\vec{\mathcal{F}}'^{m-p}$ et $\vec{\mathcal{F}}'^{p-m}$ sont égales et opposées,

$$f^{p-m} = -f^{m-p} \tag{33}$$

ou compte tenu de (1) et (12)

$$\sum_{\beta} (C^{m-p}_{\alpha\ \beta} - C^{m-p}_{\beta\ \alpha})\, u^{m-p^{\beta}} = 0. \tag{34}$$

Ce sont les neuf composantes de la déformation qui déterminent le déplacement relatif $\boldsymbol{u}^{m-p}$. Elles sont indépendantes. En conséquence, les égalités (34) impliquent les relations :

$$C^{m-p}_{\beta\ \alpha} = C^{m-p}_{\alpha\ \beta}. \tag{35}$$

Nous ferons donc état de constantes de rappel symétriques par rapport à leurs indices α et β. Si le motif cristallin est monoatomique, le milieu de toute droite qui réunit deux atomes est un centre de symétrie. En ce cas, les égalités (35) sont géométriquement satisfaites non seulement par les constantes de rappel globales mais par chacune de leurs composantes $C_n{}^{m-p}_{\alpha\ \beta}$; $(n = 3, 4 \ldots)$. La figure ci-dessous montre l'égalité des coefficients $C_3{}^{m-p}_{\beta\ \alpha}$ et $C_3{}^{m-p}_{\alpha\ \beta}$.

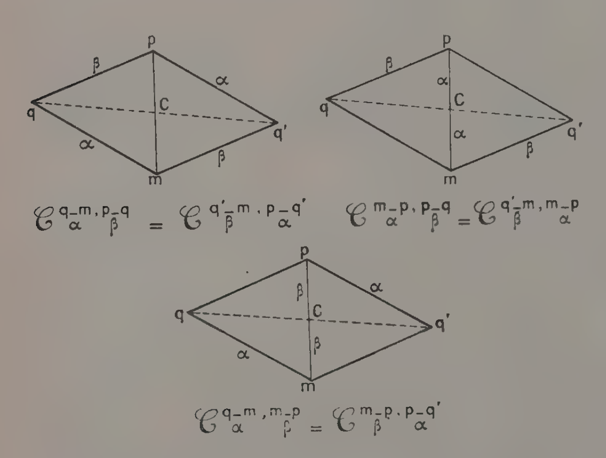


Fig. 1. — m, p, q, q' : positions moyennes des atomes. C : centre de symétrie.

Rappelons qu'un cristal est toujours le siège de tensions thermiques, donc il est toujours en état de déformation linéaire, même au zéro absolu de la température. Que la déformation soit produite seulement par les tensions thermiques (dilatation), ou à la fois par des tensions thermiques et des efforts exercés par le milieu extérieur, l'énergie potentielle de l'édifice formé par les atomes en positions moyennes est minimale, et quand un atome passe par sa position moyenne la force de rappel appliquée sur l'atome s'annule. Donc, les conditions d'équilibre étant les mêmes dans les deux cas, si l'on admet que les forces de cohésion entre les atomes en positions moyennes dans le cristal abandonné à lui-même sont égales et opposées, il faut admettre qu'elles sont de même lorsque les atomes se trouvent sur de nouvelles positions moyennes, où ils ont été portés par des tensions appliquées sur les faces du cr stal [3].

La symétrie des constantes de rappel par rapport à leurs indices α et β (35) entraîne les propriétés suivantes :

1° Les forces de rappel entre deux atomes sont toujours égales et opposées, qu'elles soient développées par une déformation statique ou par un train d'ondes élastiques. Cette condition qui assure l'équilibre du milieu cristallin déformé linéairement n'est plus satisfaite si les constantes de rappel sont dissymétriques en α et β.

2° L'énergie positive,

$$E = \frac{1}{2} \sum_{mp} \sum_{\alpha\beta} C^{m-p}_{\alpha\ \beta}\, u^{m^{\alpha}} u^{p^{\beta}}, \tag{36}$$

nécessaire pour porter les atomes de leurs positions moyennes, dans le cristal libre de toute contrainte exercée par le milieu extérieur, à leurs positions instantanées, ou sur de nouvelles positions moyennes atteinte à la suite d'une déformation, s'exprime par une forme quadratique des composantes $u^{m-p^{\alpha}}$ des déplacements relatifs $\boldsymbol{u}^{m-p}$ accomplis par les atomes :

$$E = -\frac{1}{4} \sum_{mp} \sum_{\alpha\beta} C^{m-p}_{\alpha\ \beta}\, u^{m-p^{\alpha}} u^{m-p^{\beta}}. \tag{37}$$

V. Relations entre les constantes de rappel et les translations du milieu cristallin. — Reprenons les doubles coordonnées. Nous avons trouvé que les constantes de rappel $C^{m-p}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}}$ sont symétriques en $mj\alpha$ et $pk\beta$ (12) et admis qu'elles le sont de plus en α et β (35). En conséquence, elles sont encore symétriques en mj et pk et satisfont les relations fondamentales :

$$\sum_{a} \sum_{jk} C^{a}_{\substack{k\ j\\ \alpha\beta}} (a\gamma + j\gamma - k\gamma) = 0\,;$$
$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{m} - \boldsymbol{p}\,; \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3. \tag{38}$$

Car, les translations du réseau cristallin sont deux à deux, $\boldsymbol{a}$ et $-\boldsymbol{a}$, égales et opposées ; de sorte que la somme précédente peut être résolue en termes qui ont, deux à deux, le même module et des signes opposés :

[3] En effet, par élévation de température les atomes atteignent de nouvelles positions moyennes où ils exercent encore les uns sur les autres des forces de cohésion égales et opposées.

$$\sum_{ik} C^{\overline{-a}}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}(-a\gamma + j\gamma - k\gamma) = \sum_{jk} C^{a}_{\substack{k\ j\\ \beta\alpha}}(-a\gamma + j\gamma - k\gamma)$$
$$= -\sum_{ik} C^{a}_{\substack{k\ j\\ \beta\alpha}}(a\gamma - j\gamma + k\gamma)$$
$$= -\sum_{jk} C^{a}_{\substack{j\ k\\ \beta\alpha}}(a\gamma + j\gamma - k\gamma)$$
$$= -\sum_{jk} C^{a}_{\substack{j\ k\\ \alpha\beta}}(a\gamma + j\gamma - k\gamma).$$

Compte tenu de l'égalité (5), la relation (38) s'exprime encore

$$\sum_{a}\sum_{jk} C^{a}_{\substack{j\ k\\ \alpha\beta}}\, a\gamma = 0. \qquad (38\ bis)$$

Mais la symétrie des constantes de rappel en α et β n'est pas une condition nécessaire pour que les relations (38) soient satisfaites.

Toute constante de rappel peut être résolue en deux termes

$$C^{\overline{m-p}}_{\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} = C^{\overline{m-p}}_{s\,\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} + C^{\overline{m-p}}_{d\,\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}}.$$

$$C^{\overline{m-p}}_{s\,\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} = C^{\overline{m-p}}_{2\,\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} + \mathcal{C}^{\overline{m-p},q}_{\substack{j\ \ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} + \ldots$$

$$C^{\overline{m-p}}_{d\,\substack{j\ \ k\\ \alpha\ \ \beta}} = \sum_{ql}\left(\mathcal{C}^{\overline{q-m}\ \overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} - \mathcal{C}^{\overline{m-p}\ \overline{p-q}}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} - \mathcal{C}^{\overline{q-m}\ \overline{m-p}}_{\substack{l\ j\ j\ k\\ \alpha\ \ \beta}}\right) + \ldots$$

Le premier terme, $C^{\overline{m-p}}_{s\,\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$, est formé par des dérivées secondes symétriques en α et β (prises par rapport aux deux composantes α et β d'une même variable (17 ; 19)). Il est donc intrinsèquement symétrique en α et β. Le second, $C^{\overline{m-p}}_{d\,\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$, au contraire, renferme des dérivées secondes dissymétriques en α et β (prises par rapport aux composantes α et β de deux variables distinctes (19)). S'il est aussi, tout entier, symétrique en α et β, c'est que la constante de rappel $C^{\overline{m-p}}_{\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$ globale a cette propriété.

Les premiers termes, $C^{\overline{m-p}}_{s\,\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$, sont donc intrinsèquement conformes aux relations (38), pour la raison donnée plus haut :

$$\sum_{a}\sum_{ik} C^{a}_{s\,\substack{j\ k\\ \alpha\beta}}(a\gamma + j\gamma - k\gamma) = 0\,; \qquad (\alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3).$$

Les seconds, $C^{\overline{m-p}}_{d\,\substack{j\ k\\ \alpha\ \beta}}$, satisfont encore ces relations *indépendemment de leur symétrie en α et β*.

Ces seconds termes sont eux-mêmes analysables en composantes triatomiques, tétraatomiques, ... dérivant respectivement d'énergies potentielles triatomiques, tétraatomiques, ... Je démontrerai seulement que leurs composantes triatomiques,

$$\sum_{ql}\left(\mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} - \mathcal{C}^{\overline{m-p},\overline{p-q}}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} - \mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{m-p}}_{\substack{l\ j\ j\ k\\ \alpha\ \ \beta}}\right),$$

sont assujetties aux relations (38). La même démonstration s'applique à leurs composantes tétraatomiques et suivantes.

Nous avons :

$$\sum_{ql} \mathcal{C}^{\overline{q-m}\ \overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(m\gamma + j\gamma - p\gamma - k\gamma)$$
$$= \sum_{ql} \mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}[(m\gamma + j\gamma - q\gamma - l\gamma) + (q\gamma + l\gamma - p\gamma - k\gamma)]$$

et, par la permutation de pk et de ql, nous obtenons :

$$\sum_{\substack{pq\\ jkl}} \mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(m\gamma + j\gamma - q\gamma - l\gamma)$$
$$= \sum_{\substack{pq\\ kl}} \mathcal{C}^{\overline{m-p},\overline{p-q}}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(m\gamma + j\gamma - p\gamma - k\gamma)$$

$$\sum_{\substack{pq\\ jkl}} \mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(q\gamma + l\gamma - p\gamma - k\gamma)$$
$$= \sum_{\substack{pq\\ jkl}} \mathcal{C}^{\overline{m-p},\overline{p-q}}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(p\gamma + k\gamma - q\gamma - l\gamma).$$

D'où nous déduisons :

$$\sum_{\substack{pq\\ jkl}}\left(\mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{p-q}}_{\substack{l\ j\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} - \mathcal{C}^{\overline{m-p},\overline{p-q}}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}} - \mathcal{C}^{\overline{q-m},\overline{m-p}}_{\substack{l\ j\ j\ k\\ \alpha\ \ \beta}}\right)$$
$$(m\gamma + j\gamma - p\gamma - k\gamma)$$
$$= \sum_{\substack{ab\\ jkl}} \mathcal{C}^{a,\ b}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(b\gamma + k\gamma - l\gamma) - \sum_{\substack{ca\\ jkl}} \mathcal{C}^{c,\ a}_{\substack{l\ j\ j\ k\\ \alpha\ \ \beta}}(a\gamma + j\gamma - k\gamma)\,; \qquad (39)$$

$$\boldsymbol{a = m - p\,; \quad b = p - q\,; \quad c = q - m.}$$

Sous les seules restrictions :

$$\boldsymbol{a + j - k \neq b + k - l, \quad c + l - j \neq a + j - k,}$$

les sommations sur a, b, c, s'étendent à toutes les translations du réseau cristallin ; et les sommations sur j, k et l s'étendent à tous les atomes du motif. Donc

$$\sum_{\substack{ab\\ jkl}} \mathcal{C}^{a,\ b}_{\substack{j\ k\ k\ l\\ \alpha\ \ \beta}}(b\gamma + k\gamma - l\gamma) = \sum_{\substack{ca\\ jkl}} \mathcal{C}^{c,\ a}_{\substack{l\ j\ j\ k\\ \alpha\ \ \beta}}(a\gamma + j\gamma - k\gamma),$$

et la somme (39) est nulle. Ainsi, les relations (38) sont seulement une conséquence de la structure réticulaire.

VI. Sur des relations entre les constantes de rappel atomiques et les translations du milieu cristallin. — Une déformation du milieu cristallin ne peut être définie que par la comparaison de ce milieu soumis à des efforts avec celui qui est libre de toute contrainte (hors les tensions thermiques). Cela impose en élasticité une règle absolue : il faut rapporter constamment les déplacements des atomes à un système de référence invariablement lié au milieu cristallin exempt de toute contrainte, donc invariablement lié aux positions moyennes des atomes dans le cristal en cet état ; et j'appellerai déplacements véritables ceux qui sont ainsi définis.

On enfreint la règle si l'on prend en compte les déplacements cohérents des atomes, ceux qu'ils accomplissent lorsque le cristal se déplace en bloc, libre de toute contrainte. Car les déplacements cohérents s'inscrivent dans un système de réfé-

rence fixe, par rapport auquel le cristal s'est déplacé, et qui n'est donc pas invariablement lié au milieu cristallin exempt de toute contrainte.

Max Born fait état de déplacements accomplis par un cristal libre de toute contrainte. Il envisage d'abord ces déplacements comme des déformations, et, selon cette conception, il exprime les forces de rappel globales $\boldsymbol{F}_j^m$ (2) appliquées sur chaque atome par la formule (4) où il prend en compte les déplacements cohérents des atomes au lieu des déplacements véritables. Puis, reconnaissant qu'un déplacement du cristal, en état libre, ne déforme pas le milieu cristallin, il pose nulles les forces de rappel qu'il a évaluées. Et, comme cette nullité doit être satisfaite, quelle que soit l'amplitude du mouvement effectué par le cristal, il détermine par ce raisonnement des relations entre les constantes de rappel $C_{\substack{j\\\alpha}\ \substack{k\\\beta}}^{m-p}$ et les translations $\boldsymbol{m}+\boldsymbol{j}-(\boldsymbol{p}+\boldsymbol{k})$ du milieu cristallin.

Un déplacement du cristal libre de toute contrainte ne produit nulle déformation du milieu cristallin, partant nulle force de rappel entre les atomes. Et, si de telles forces n'existent point, il est impossible d'en définir. Substituer dans la formule (4) les déplacements cohérents des atomes à leurs déplacements relatifs est une opération à éviter. Il n'y a pas de relation entre les déplacements cohérents et véritables. On peut donner aux premiers toutes les grandeurs les seconds restant, nuls. Donc, les constantes de rappel, $C_{\substack{j\\\alpha}\ \substack{k\\\beta}}^{m-p}$, ne se rapportent pas aux déplacements cohérents ; et le produit de ces constantes par les composantes des déplacements cohérents ne définit pas une force. Mais, comme ce produit a été repris pour exprimer une force, il importe de rechercher quel est son sens quand il est rapporté à des systèmes de référence invariablement liés au milieu cristallin libre de toute contrainte.

Le cristal restant identique à lui-même quand il se meut sous nulle contrainte, seul est défini le déplacement relatif du système de référence et du cristal l'un par rapport à l'autre. Dans ces conditions, déplacer le cristal par rapport au système de référence revient à déplacer le système de référence par rapport au cristal, donc à changer de système de référence. C'est en prendre un nouveau OXYZ, invariablement lié comme l'ancien Oxyz au milieu cristallin libre de toute contrainte, et déduit de l'ancien par un déplacement égal, mais de sens opposé, à celui que l'on envisage accompli par le cristal. Par rapport à l'ancien et au nouveau système de référence, les atomes sont restés en mêmes positions moyennes ; mais leurs coordonnées diffèrent. Précisément, les différences entre leurs coordonnées nouvelles et anciennes mesurent les déplacements cohérents qu'ils accomplissent lorsqu'on suppose le système de référence fixe et le cristal déplacé. De la sorte, quand on se rapporte constamment à des systèmes de référence invariablement liés au milieu cristallin libre de toute contrainte, les déplacements cohérents des atomes deviennent des différences entre leurs coordonnées

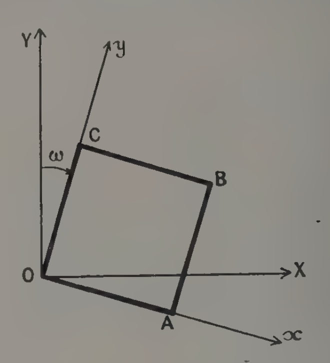


Fig. 2. — Oxyz trièdre de référence lié au cristal, OABC.

1° Le cristal accomplit une rotation ω par rapport au trièdre OXYZ.

2° Par une rotation — ω, le trièdre Oxyz vient en coïncidence avec le trièdre OXYZ.

prises dans deux systèmes de référence distincts ; et l'expression donnée pour celle d'une force n'est autre que le produit de composantes tensorielles par ces différences de coordonnées. Ce produit ne définit nulle grandeur tensorielle, car ses deux facteurs sont incohérents, les différences entre les coordonnées se rapportant à deux systèmes de référence, les composantes tensorielles à un seul. On ne peut donc déduire d'un tel produit des relations entre les constantes de rappel et les translations du milieu cristallin. Objecter que le déplacement du système de référence par rapport au cristal relève de l'arbitraire, et qu'il n'est pas équivalent au déplacement du cristal, libre de toute contrainte, par rapport au système de référence, c'est oublier que ces deux déplacements sont l'un et l'autre des opérations purement géométriques sans nul rapport avec l'élasticité ; c'est de plus nier la relativité du mouvement ; l'arbitraire serait au contraire de tenir pour absolu le déplacement du cristal [4].

[4] Ce raisonnement a été repris, sous une autre forme, mais en restant au fond le même, pour définir les propriétés des tensions qui existeraient dans un milieu cristallin illimité [5] et pour calculer les dérivées premières de l'énergie potentielle d'un cristal par rapport aux déplacements $u_j^{m\alpha}$ des atomes [6] (dérivées égales aux coefficients $B_{\substack{j\\\alpha}}^{m}$ (9)). Les variations de l'énergie potentielle et celles de ses dérivées sont encore exprimées en substituant les déplacements cohérents des atomes à leurs déplacements véritables. Cela revient, par la relativité des mouvements, à développer une fonction en série de Taylor suivant les différences entre coordonnées nouvelles et anciennes.

Le raisonnement que je viens d'analyser est produit pour la première fois dans le célèbre mémoire « Dynamik der Krystalgitter » (1915) [4]. Max Born définit les forces de rappel développées par des déplacements cohérents qui sont accomplis par les atomes quand le cristal effectue trois rotations infinitésimales autour de trois axes de coordonnées rectangulaires ; et, posant ces forces nulles, il obtient les relations :

$$\sum_{pk} C_{\alpha\ \beta}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} (p_\gamma + k_\gamma) = \sum_{pk} C_{\alpha\ \gamma}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} (p_\beta + k_\beta) ; \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \quad (40)$$

ou

$$\sum_{pk} C^{\alpha\ \beta}_{\overset{m-p}{j\ \ k}} (p^\gamma + k^\gamma) = \sum_{pk} C^{\alpha\ \gamma}_{\overset{m-p}{j\ \ k}} (p^\beta + k^\beta). \quad (40\ bis)$$

Max Born ne fait pas état de la symétrie tensorielle, et *nous traduisons* sa conclusion par des égalités (40) dont les deux membres ont la même variance en β et en γ, de sorte que satisfaites dans un système de références ces égalités le sont dans tous.

Selon Max Born, les deux membres des égalités (40) devraient avoir la variance d'une force. Cette condition n'est pas remplie et ne peut l'être. Et cela prouverait, si c'était nécessaire, qu'il est impossible de définir des forces de rappel développées par des déplacements cohérents.

Par un raisonnement discutable on aboutit parfois à une conclusion juste. Les relations (40) ne peuvent être rejetées sans examen. Car une théorie de l'élasticité qui les admet ne s'accorde pas avec une théorie qui les exclut. Si on les adopte on trouve, pour un cristal triclinique, 36 coefficients d'élasticité distincts, si on les rejette, ce nombre s'élève à 45. Remarquons aussitôt que si la position moyenne de chaque atome se trouve sur un centre de symétrie (cristaux cubiques formés par les métaux, sel gemme, etc...) les deux membres des égalités (40) sont nuls, car leurs termes ont, par deux, le même module et des signes opposés (38) ; et les égalités (40) sont de la sorte géométriquement satisfaites par cette symétrie élevée du milieu cristallin. Le même fait se produit encore pour des cristaux, tels que le diamant, qui ont aussi une haute symétrie et une structure atomique simple. Mais notre dessein est de rechercher si, conformément à leur définition, les relations (40) sont une propriété intrinsèque des champs de forces existant dans le milieu cristallin, donc si elles subsistent toujours quelles que soient la symétrie de ce milieu et sa structure atomique.

Vérifier les relations (40) dans leur intégralité est présentement impossible : notre connaissance du champ de forces dans les cristaux est trop imprécise. Mais le raisonnement de Max Born s'applique aux forces de rappel élémentaires $f_{j\ \ k}^{m-p}$ (1) qui s'exercent entre deux atomes. Ils donnent les relations :

$$C_{\alpha\ \beta}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} x_\gamma = C_{\alpha\ \gamma}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} x_\beta ; \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \quad (41)$$

où

$$\boldsymbol{x} = \boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}.$$

Les relations intégrales (40) sont, compte tenu de (5), la somme des relations élémentaires (41) ; nous pouvons donc tenter de les vérifier terme à terme.

Lorsqu'un cristal se dilate, par élévation de la température, ou lorsqu'il subit une déformation linéaire, les translations $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}$ augmentent ou diminuent, l'énergie potentielle du cristal (14) s'accroît, chacune de ses composantes (16) varie. Nous pouvons donc envisager l'énergie potentielle et ses composantes comme des fonctions des variables :

$$x_\alpha = m_\alpha + j_\alpha - p_\alpha - k_\alpha ; \quad \alpha = 1, 2, 3$$

et rechercher les fonctions potentielles (16) compatibles avec les relations (41).

Supposons, comme Max Born, l'énergie potentielle $\mathcal{W}$ (16) restreinte aux termes biatomiques $w_{j\ k}^{m,p}$. De la sorte, compte tenu de (28, 29, 20, 17)

$$\mathcal{W}_{j\ k}^{m,p} = w_{j\ k}^{m,p} ; \qquad \mathcal{F}_{\ \alpha}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} = -\frac{\partial w_{j\ k}^{m,p}}{\partial x^\alpha} ;$$

$$C_{\alpha\ \beta}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} = C_{2\,\alpha\ \beta}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} = -\frac{\partial^2 w_{j\ k}^{m,p}}{\partial x^\alpha \partial x^\beta}. \quad (42)$$

Nous trouvons aussitôt que les relations (41) sont seulement satisfaites par des énergies potentielles $w_{j\ k}^{m,p}$ linéaires par rapport à x_α :

$$w_{j\ k}^{m,p} = \sum_{\alpha} \mathrm{a}_{j\ \ k}^{m-p\,\alpha} x_\alpha + \mathrm{b}_{j\ \ k}^{m-p} ;$$

donc par des constantes de rappel nulles. Cela est inadmissible.

VII. **L'hypothèse des forces de cohésion centrales.** — Mais nous avons omis une donnée essentielle : dans un milieu cristallin en état stable les forces de cohésion $\vec{\mathcal{F}}_{j\ \ k}^{m-p}$ (29) appliquées sur chaque atome ont une résultante nulle (12)

$$\sum_{pk} \mathcal{F}_{\ \alpha}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} = 0 ; \qquad \alpha = 1, 2, 3.$$

En conséquence les relations (40) sont encore les sommes des relations élémentaires :

$$C_{\alpha\ \beta}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} x_\gamma - g_{\alpha\beta} \mathcal{F}_{\ \gamma}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} = C_{\alpha\ \gamma}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} x_\beta - g_{\alpha\gamma} \mathcal{F}_{\ \beta}^{\overset{m-p}{j\ \ k}} ; \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, 3 \quad (43)$$

où $g_{\alpha\beta}$ sont les composantes covariantes du tenseur

métriques ; $g_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta}$. Écrivons séparément ces relations élémentaires. Nous obtenons (les indices m, p, j, k omis)

$$C_{11}\,x_2 - g_{11}\,\mathcal{F}_2 = C_{12}\,x_1;\; C_{11}\,x_3 - g_{11}\,\mathcal{F}_3 = C_{13}\,x_1; \tag{44}$$

$$C_{22}\,x_1 - g_{22}\,\mathcal{F}_1 = C_{21}\,x_2;\; C_{22}\,x_3 - g_{22}\,\mathcal{F}_3 = C_{23}\,x_2; \tag{45}$$

$$C_{33}\,x_1 - g_{33}\,\mathcal{F}_1 = C_{31}\,x_3;\; C_{33}\,x_2 - g_{33}\,\mathcal{F}_2 = C_{32}\,x_3;$$

et compte tenu de (35)

$$C_{12}\,x_3 = C_{23}\,x_1 = C_{31}\,x_2. \tag{46}$$

Supposons encore l'énergie potentielle $\mathcal{W}$ (16) entièrement décomposable en termes biatomiques (42).

Les trois égalités (46) donnent :

$$\frac{C_{12}}{x_1 x_2} = \frac{C_{23}}{x_2 x_3} = \frac{C_{31}}{x_3 x_1} = f(x_1, x_2, x_3)\,; \tag{47}$$

donc

$$C_{12} = x_1 x_2 f(x_1, x_2, x_3)\,;$$
$$C_{23} = x_2 x_3 f(x_1, x_2, x_3)\,;$$
$$C_{31} = x_3 x_1 f(x_1, x_2, x_3).$$

En reportant ces expressions de C_{12}, C_{23} et de C_{31} dans les égalités (44) et (45),il vient :

$$C_{11} = (x_1)^2 f(x_1, x_2, x_3) + g_{11}\frac{\mathcal{F}_2}{x_2};$$

$$C_{11} = (x_1)^2 f(x_1, x_2, x_3) + g_{11}\frac{\mathcal{F}_3}{x_3};$$

$$C_{22} = (x_2)^2 f(x_1, x_2, x_3) + g_{22}\frac{\mathcal{F}_1}{x_1};$$

$$C_{22} = (x_2)^2 f(x_1, x_2, x_3) + g_{22}\frac{\mathcal{F}_3}{x_3};$$

par conséquent :

$$\frac{\mathcal{F}_1}{x_1} = \frac{\mathcal{F}_2}{x_2} = \frac{\mathcal{F}_3}{x_3}. \tag{48}$$

Les forces de cohésion $\vec{\mathcal{F}}{}^{m-p}_{j\;\;k}$ et $\vec{\mathcal{F}}{}^{p-m}_{k\;\;j}$ (29) entre deux atomes sont donc *directement* opposées ; et compte tenu de (42), (en écrivant w pour $w^{m-p}_{j\;\;k}$)

$$\frac{\dfrac{\partial w}{\partial x^1}}{x_1} = \frac{\dfrac{\partial w}{\partial x^2}}{x_2} = \frac{\dfrac{\partial w}{\partial x^2}}{x^3} = \frac{\dfrac{\partial w}{\partial x^1}\,\mathrm{d}x^1 + \dfrac{\partial w}{\partial x^2}\,\mathrm{d}x^2 + \dfrac{\partial w}{\partial x^3}\,\mathrm{d}x^3}{x_1\,\mathrm{d}x^1 + x_2\,\mathrm{d}x^2 + x_3\,\mathrm{d}x^3} = \frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}w}{\mathrm{d}r}.$$

D'où l'on déduit (les indices m, p, j, k repris)

$$w^{m,p}_{j\;k} = g(r)\,;\; r = [x_1 x^1 + x_2 x^2 + x_3 x^3]^{1/2} = |\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}]$$

$$\mathcal{F}{}^{m-p}_{j\;\;k\,\alpha} = -\left[\frac{x_\alpha}{r}\frac{\mathrm{d}w^{m,p}_{j\;k}}{\mathrm{d}r}\right]_{(r = |\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|)} \tag{49}$$

$$C{}^{m-p}_{\substack{j\\\alpha}\;\substack{k\\\beta}} = -\frac{x_\alpha x_\beta}{r}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left[\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}w^{m,p}_{j\;k}}{\mathrm{d}r}\right]$$

$$- g_{\alpha\beta}\frac{1}{r}\left[\frac{\mathrm{d}w^{m,p}_{j\;k}}{\mathrm{d}r}\right]_{(r = |\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|)}.$$

Si l'énergie potentielle $\mathcal{W}$ (16) est formée seulement de termes biatomiques et si les relations (43) sont satisfaites, les forces de cohésion entre les atomes sont centrales (49).

Inversement, si les atomes sont unis par des forces centrales, l'énergie potentielle $\mathcal{W}$ est analysable en termes biatomiques, et les relations élémentaires (43) et intégrales (40) sont vérifiées.

VIII. Les forces de cohésion entre les atomes du milieu cristallin ne sont pas centrales. — Mais l'énergie potentielle du milieu cristallin comprend au moins des termes triatomiques non négligeables (Lundqvist, 1955) [3]. Les forces de cohésion $\vec{\mathcal{F}}{}^{m-p}_{j\;\;k}$ entre les atomes dérivent d'énergies (28)

$$\mathcal{W}^{m,p}_{j\;k} = w^{m,p}_{j\;k} + \sum_{ql} w^{m,p,q}_{j\;k\;l} + \dots \tag{50}$$

Toute énergie $\mathcal{W}^{m,p}_{j\;k}$ est fonction de translations nombreuses :

$\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}$; $\boldsymbol{p} + \boldsymbol{k} - \boldsymbol{q} - \boldsymbol{l}$; $\boldsymbol{q} + \boldsymbol{l} - \boldsymbol{m} - \boldsymbol{j}$; ...

telles que la somme des énergies correspondantes, $w^{m,p}_{j\;k}$, $w^{m,p,q}_{j\;k\;l}$, ... se confondent sensiblement avec la somme intégrale (50) portant sur un milieu cristallin sans limite.

En conséquence, les atomes du milieu cristallin ne sont pas unis par des forces centrales ([5]) (49). Et les égalités (43) ne sont plus satisfaites, sinon fortuitement. Car les composantes $\mathcal{F}{}^{m-p}_{j\;\;k\,\beta}$ et $\mathcal{F}{}^{m-p}_{j\;\;k\,\gamma}$ de la force de cohésion $\vec{\mathcal{F}}{}^{m-p}_{j\;\;k}$, et les constantes de rappel $C{}^{m-p}_{\substack{j\\\alpha}\;\substack{k\\\beta}}$ et $C{}^{m-p}_{\substack{j\\\alpha}\;\substack{k\\\gamma}}$, sont aussi fonction de nombreuses translations du milieu cristallin. Elles ne peuvent donc être liées par une relation si simple que la relation (43) où entrent seulement, comme coefficients des constantes de rappel $C{}^{m-p}_{\substack{j\\\alpha}\;\substack{k\\\beta}}$ et $C{}^{m-p}_{\substack{j\\\alpha}\;\substack{k\\\gamma}}$, les composantes $m_\gamma + j_\gamma - p_\gamma - k_\gamma = x_\gamma$ et $m_\beta + j_\beta - p_\beta - k_\beta = x_\beta$ de la seule translation $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}$.

Néanmoins, les égalités (43) entraînent encore les égalités (48) : les secondes se déduisent des premières par le procédé que nous avons appliqué en supposant l'énergie $\mathcal{W}^{m,p}_{j\;k}$ réduite au seul terme $w^{m,p}_{j\;k}$.

([5]) En mécanique classique, on appelle force centrale, celle dont la direction passe par un point fixe, et la force peut ne pas être fonction uniquement de la distance. Je donne ici à l'expression force de cohésion centrale un sens différent : celui qui a été défini par Max Born dans le mémoire « Atomtheorie des Festen Zustandes » [7]. C'est une force qui dérive d'une énergie potentielle $\mathcal{W}^{m-p}_{j\;\;k}$ (50) fonction seulement de la distance $|\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}|$ entre les atomes, et qui est donc déterminée par cette seule distance. De la sorte, si la position moyenne de chaque atome coïncide avec un centre de symétrie, les coefficients d'élasticité du cristal satisfont les relations de Cauchy.

Mais, de même que les constantes de rappel et les forces de cohésion, les rapports (47 ; 48)

$$\frac{C'^{\,m-p}_{\substack{j\;\;k\\1\;\;2}}}{x_1 x_2} = \frac{C'^{\,m-p}_{\substack{j\;\;k\\2\;\;3}}}{x_2 x_3} = \frac{C'^{\,m-p}_{\substack{j\;\;k\\3\;\;1}}}{x_3 x_1}$$

et

$$\frac{\mathfrak{F}^{\,m-p}_{\substack{j\;\;k\\1}}}{x_1} = \frac{\mathfrak{F}^{\,m-p}_{\substack{j\;\;k\\2}}}{x_2} = \frac{\mathfrak{F}^{\,m-p}_{\substack{j\;\;k\\3}}}{x_3}$$

ne sont plus fonction seulement des composantes $m_\alpha + j_\alpha - p_\alpha - k_\alpha$ ($\alpha = 1, 2, 3$) de la seule translation $\boldsymbol{m} + \boldsymbol{j} - \boldsymbol{p} - \boldsymbol{k}$, ils varient avec les composantes d'une multitude de translations du milieu cristallin.

En fait, dans quelques cristaux de symétrie élevée, tel le sel gemme, les forces de cohésion entre deux atomes sont directement opposées en raison de la haute symétrie. Mais les égalités (48) n'impliquent plus les relations (43) (elles en sont une condition nécessaire mais non suffisante). Donc, même si les forces de cohésion entre les atomes sont directement opposées, les relations élémentaires (43) ne sont pas satisfaites.

Et pour que les relations intégrales (40) soient vérifiées, il serait nécessaire que les écarts aux égalités (43) se compensent exactement dans la sommation de ces égalités. Hors le cas où cette compensation résulte d'une symétrie élevée, nulle théorie, nulle expérience ne prouve qu'elle ait lieu. Je ne ferai donc pas état des relations (40).

Manuscrit reçu le 6 novembre 1956.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Löwdin (P. O.), *Ark. Mat. Astr. Fys.*, 1948, *A* **35**, n° 9, 1 ; n° 30, 1.
[2] Lundqvist (S. O.), *Ark. Fys.*, 1955, **9**, **29**, 435.
[3] Herpin (A.), *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 611.
[4] Born (M.), Dynamik der Krystallgitter, Leipzig, Teubner, 1915.
[5] Huang (K.), *Proc. Roy. Soc.*, 1950, *A* **203**, 178.
[6] Born (M.) et Huang (K.), Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954.
[7] Born (M.), Atomtheorie des Festen Zustandes, Leipzig, Teubner, 1923.

REVUE DES LIVRES

Synge (J. L.), **Relativité ; la théorie restreinte.** (1 vol., 16 × 23 cm relié, 450 pages, North-Holland publ. C°, Amsterdam, 1956, prix 38 florins (en anglais).)

Ce volume est un traité complet de la relativité restreinte et traite de toutes ses applications : physique corpusculaire quantique, mécanique, mécanique des milieux continus, électromagnétisme. Ce livre est clair, mais du point de vue pédagogique, il y aurait intérêt à apprendre la relativité restreinte dans un ouvrage plus concis.

G. Winter.

Varcollier (H.), **Éléments et exemples d'applications du calcul tensoriel et du calcul matriciel à l'usage des ingénieurs et des physiciens.** (1 vol., 20,5 × 30,5 cm, x + 170 pages, Presses Universitaires de France, Paris, 1955, 750 F.)

La première partie de l'ouvrage dérive d'un cycle de quatre conférences données, en 1949, au Conservatoire National des Arts et Métiers. Destinée principalement à gagner aux méthodes tensorielles les ingénieurs et les chercheurs, elle se compose d'un rapide exposé, aussi élémentaire que possible, de l'algèbre et de l'analyse tensorielles (chap. I à VIII), suivi d'un aperçu des applications à la mécanique rationnelle (chap. IX), à l'électromagnétisme (chap. X), à la relativité (chap. XI) et à la mécanique quantique (chap. XII).

Une seconde partie développe la matière de deux conférences prononcées en 1951 et 1952 à l'École Nationale Supérieure du Génie Maritime. L'auteur y étudie, à l'aide du calcul matriciel (déjà introduit au chap. XII), les transformations linéaires et, en particulier, les rotations dans les espaces euclidiens à n dimensions (chap. XIII et XIV). Comme applications, le cas des espaces euclidiens à 3 et à 4 dimensions fournit une expression matricielle de la transformation de Lorentz (chap. XV).

Grâce à un plan clair et à un exposé dégagé des calculs encombrants (qui se trouvent relégués dans une série de 14 notes annexes), l'ouvrage de H. Varcollier arrive à donner au lecteur une bonne vision panoramique d'une partie importante de la physique mathématique contemporaine, mettant ainsi nettement en évidence le rôle d'agent de synthèse du calcul tensoriel.

M. Jessel.

EXPOSÉ ET MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE

LES CENTRES COLORÉS DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS

Par Daniel SAINT-JAMES.

Introduction. — Le domaine des centres colorés a été très étudié au cours des dernières décennies, et le nombre de résultats expérimentaux et d'études théoriques publiés est considérable.

F. Seitz en 1946 et 1954 [1] a donné une revue d'ensemble de ces publications. Son article de 1954, d'une centaine de pages et de cent cinquante références, donne une idée très nette de la situation. F. Seitz y expose également ses conclusions et y propose des modèles susceptibles d'aider à l'interprétation des phénomènes observés, et il est indispensable de s'y reporter pour une étude approfondie.

L'auteur veut donner ici, un résumé bibliographique, concernant plus particulièrement les centres colorés dans les halogénures alcalins. L'article de F. Seitz a été très utilisé ; mais depuis 1954, un grand nombre de faits nouveaux ont été découverts, et d'intéressantes suggestions pour expliquer les phénomènes ont été publiées, l'auteur tente de les exposer et de les discuter.

Un tel article ne saurait être ni définitif, ni complet ; il a pour ambition de fournir, en langue française, une image des connaissances actuelles concernant ce vaste sujet.

I. Obtention et propriétés générales des centres colorés.

A) **Cristaux colorés par addition.** — L'addition d'un excès stoechiométrique, d'un des deux composants d'un halogénure alcalin présente un grand nombre d'avantages et a été très utilisée. L'addition du métal alcalin conduit à la création exclusive des centres colorés de type F, l'addition d'halogénure, des centres de type V. Nous passerons en revue ces deux modes de création et nous envisagerons les propriétés particulières des centres de couleur ainsi obtenus.

a) Addition d'un excès stoechiométrique de métal alcalin. — α) *Création des centres F.* — Le fait de chauffer, dans la vapeur du métal alcalin, un cristal d'halogénure de ce métal conduit à l'introduction à l'intérieur du cristal utilisé, d'un excès de métal. Cet excès s'accompagne d'une coloration en profondeur. Cette coloration a été attribuée à des « centres de couleur » appelés « centres F » (Farbenzenter). De très nombreuses expériences et considérations théoriques leur ont été consacrées. La bande d'absorption correspondant à cette coloration fut observée par Kleinschrod [2] qui montra qu'elle possède un épaulement et une queue.

L'épaulement a été nommé bande K. On a constaté [3] que le rapport des intensités aux maximums des bandes K et F est une constante [1] (*fig.* 1).

[1] F. Seitz a calculé pour ce rapport I_F/I_K une valeur de 21. Dorendorf a déterminé un rapport de l'ordre de 13. Des expériences récentes de F. E. Geiger [3] faites à basses température ramènent ce rapport à une valeur voisine de 6. (Dans KCl.)

De nombreux travaux sur le comportement de la bande F en fonction de la température et de la pression ont été menés de manière systématique par Jacobs (*Phys. Rev.*, 1954, **93**), et nous renvoyons le lecteur à cet article pour plus de détails sur cette question [4].

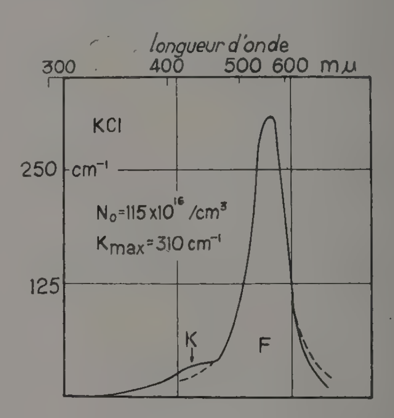


Fig. 1. — La bande F dans KCl.
L'épaulement vers les courtes longueurs d'onde correspond à la bande K (d'après Kleinschrod).

La détermination du nombre de centres F peut se faire dans le cas des cristaux colorés par addition, par la mesure de la variation de densité [5]. Celle-ci décroît quand la concentration de centres F augmente. Si on adopte le modèle de De Boer pour les centres F, ceux-ci sont formés d'une lacune d'ion négatif ayant trappé un électron, et on pourra relier la densité à cette concentration. Cela suppose qu'il n'y a pas eu de variation des paramètres du réseau. Aucun travail ne semble avoir été fait sur cette question, et cette preuve expérimentale, indirecte, du modèle de De Boer n'a pas encore été apportée.

Une évaluation approximative du nombre de centres est possible à l'aide de la formule de Smakula. Elle s'écrit [6] :

$$n_0 f = 1{,}31 . 10^{17} \frac{n'}{(n'^2 + 2)^2} \alpha_m W \quad (1)$$

n_0 est le nombre de centres formés par cm³, n' l'indice de réfraction, α_m le coefficient d'absorption au maximum de la bande, W est la largeur à mi-hauteur. f reste l'inconnue principale. C'est la force d'oscillation. Dans le cas des centres F, on la prend en général égale à 1.

Cette formule n'est en principe valable que dans le cas d'une courbe de Lorentz. On peut montrer à partir du diagramme de corrélation que la courbe est en réalité voisine d'une gaussienne, ce qui entraîne une

erreur de l'ordre d'un facteur 4 sur le nombre de centres F déterminé.

Nous donnons dans le tableau I, la position des pics F pour un certain nombre de cristaux ainsi que celle des bandes R, M, N dont nous parlerons ci-dessous.

Citons pour terminer une formule empirique, qui permet de déterminer la longueur d'onde du maximum de la bande d'absorption considérée. Cette formule est due à Ivey [7]

$$\lambda_m = Ad^\alpha$$

d : distance interionique.

Dans le cas des centres F :

$$A = 703 \qquad \alpha = 1{,}84.$$

TABLEAU I

POSITION DES PICS D'ABSORPTION DANS LES HALOGÉNURES ALCALINS (D'APRÈS IVEY).
(LES VALEURS ENTRE PARENTHÈSES SONT CALCULÉES PAR LA FORMULE D'IVEY.)

	DISTANCE INTER-ATOMIQUE	POSITION DU PIC D'ABSORPTION (en Å)			
		F	R_1	R_2	M
LiF	2,01	(2 540) 2 570 2 500	(2 950)	(3 200) 3 100	(4 160) 4 440
LiCl	2,57	(3 980) 3 950	(4 620)	(5 000) 5 800	(6 100) 6 500
LiBr	2,75	(4 520)	(5 250)	(5 680)	(6,790)
LiI	3,00	(5 310)	(6 160)	(6 670)	(7 770)
NaF	2,31	(3 280) 3 140 3 350 3 400	(3 810)	(4 120) 4 150	(5 160) 5 050 5 100
NaCl	2,81	(4 710) 4 580 4 700 4 650	(5 470) 5 450	(5 920) 5 960	(7 010) 7 250 7 200 7 050
NaBr	2,98	(5 250) 5 400	(6 100)	(6 600)	(7 700)
NaI	3,23	(6 090)	(7 070)	(7 650)	(8 710)

	DISTANCE INTER-ATOMIQUE	POSITION DU PIC D'ABSORPTION (en Å)			
		F	R_1	R_2	M
KF	2,67	(4 280) 4 550	(4 970)	(5 380) 5 700	(6 480)
KCl	3,14	(5 760) 5 560 5 360	(6 690) 6 580	(7 250) 7 270	(8 350) 8 250 8 200
KBr	3,29	(6 300) 6 250 6 300	(7 320) 7 350	(7 920) 7 900	(8 970) 8 920 9 200
KI	3,53	(7 180) 6 890 7 200 6 850	(8 340)	(9 020)	(10 000)
RbF	2,82	(4 740)	(5 500)	(5 950)	(7 070)
RbCl	3,27	(6 230) 6 090 6 240	(7 240)	(7 830)	8 890
RbBr	3,43	(6 800) 6 940 7 200	(7 920) 8 050	(8 550) 8 590	(9 560) 9 570
RbI	3,66	(7 630) 7 560 7 750	(8 850)	(9 590)	(10 600)

TABLEAU II

FORMULE D'IVEY $\lambda_{max} = Ad^\alpha$

NATURE DU CENTRE	U	F	R_1	R_2	M
A	615	703	816	884	1 400
α	1,10	1,84	1,84	1,84	1,56

β) *Centres R.M.N.* — Si on irradie, à température ambiante, avec une lumière de longueur d'onde située dans la bande F, des cristaux colorés par addition, apparaissent trois bandes dénommées R_1 R_2 M qui se trouvent sur le côté des grandes longueurs d'onde de la bande F. Si on observe pour des longueurs d'onde s'étendant plus vers l'infrarouge, apparaît également une bande appelée communément N [8]. La figure 2 donne une image de la formation de ces bandes dans KCl.

γ) *Colloïdes.* — Des expériences de recuit, ou d'irradiation lumineuse avec recuit [9] de cristaux contenant des centres F dispersés, ont montré qu'il se développe, vers les grandes longueurs d'onde, une bande d'absorption qui a été attribuée à la formation de colloïdes de métal alcalin.

Mollwo [10] a étudié l'absorption du chlorure de sodium (KCl ne présente pas cette bande de colloïdes — cette particularité sera discutée ci-dessous), après plusieurs durées de recuit. On obtient une bande de colloïdes bien distincte de la bande F, et dont le pic se déplace vers les grandes longueurs d'onde progressivement lorsque la durée de recuit augmente. Savostianova [11], a calculé la longueur d'onde du maximum de la bande en fonction de la taille des colloïdes supposés sphériques (*fig.* 3). Ce calcul permet d'attribuer une dimension maximale de 6 500 Å aux colloïdes que l'on peut former dans NaCl. A 350 °C par exemple,

la dimension moyenne serait de 200 Å. A 700 °C, cette bande de colloïdes disparaît laissant la place à la bande F. Cette expérience prouve que les colloïdes sont

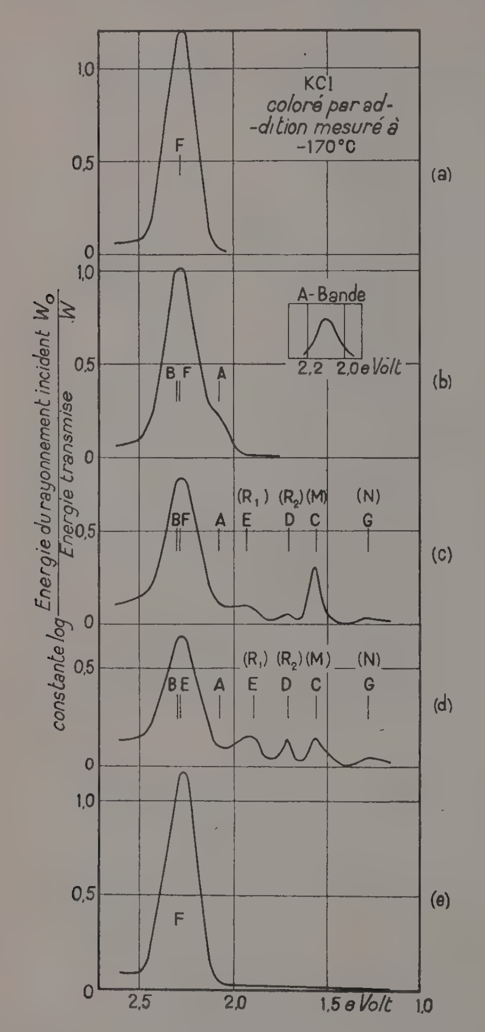


Fig. 2. — Courbe d'absorption d'un spécimen de KCl irradié par une lumière dans la bande F à température ambiante (d'après Petroff). Mesure à — 170 °C où la résolution est maximale.

(a), (b), (c) et (d) correspondent à diverses étapes de l'irradiation. (e) : état atteint par le spécimen après chauffe à 500 °C et trempe pour obtenir un état correspondant à (d).

Les bandes A et D n'ont pas été observées par d'autres expérimentateurs.

solubles dans le cristal et formés par coagulation des centres F. Mollwo a pu montrer également qu'il apparaît un dichroïsme dans un cristal déformé plastiquement et contenant des colloïdes de dimensions de l'ordre de $\lambda'/2\pi$, où λ' est la longueur d'onde de la lumière incidente. Les colloïdes s'allongent dans la direction de la contrainte.

Scott et al. [12] ont étudié systématiquement les relations entre la bande F et les colloïdes, reprenant et étendant les travaux de Mollwo. Leurs expériences sont examinées par Seitz [1] et nous reprenons ici l'essentiel de cette discussion.

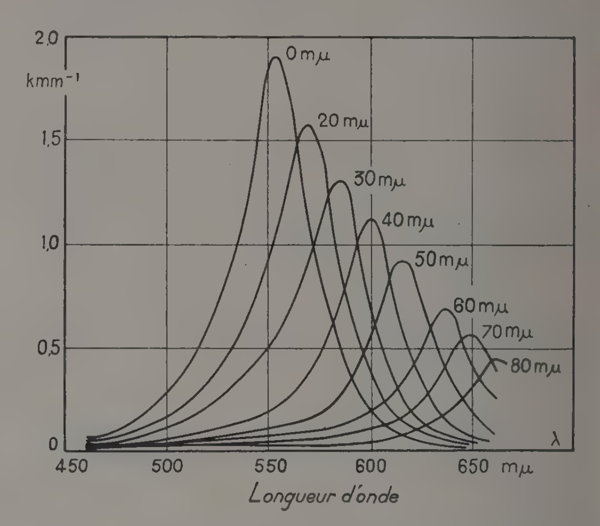


Fig. 3. — Courbes d'extinction calculées par Savostianova d'après la théorie de Mie pour un spécimen de NaCl, contenant 1 ppm de sodium métallique. Les particules sont supposées sphériques, leur diamètre est donné pour chaque courbe.

Ces expérimentateurs ont d'abord constaté qu'à l'aide de la lumière seule, à température ambiante, il n'est possible de produire que les bandes R, M, N. Si on introduit en plus de l'irradiation lumineuse, une source de chaleur ($T° < 100$ °C) on obtient alors une bande R' recouvrant ces trois bandes et tout d'abord considérée comme à l'origine des colloïdes. Mais cette bande peut être résolue et n'est pas la vraie bande de colloïdes, qui apparaît à l'aide de la chaleur seule pour des températures supérieures à 100 °C. Scott a vu, contrairement à Mollwo, apparaître les colloïdes dans KCl, chauffé à 500 °C, trempé, et rechauffé à 300 °C.

Cette apparition des colloïdes s'accompagne d'une diminution de la bande F. L'équilibre a lieu en 90 minutes, la vitesse d'équilibre croissant avec la température. Dans tous les cas considérés par Scott, la dimension des colloïdes est restée petite devant $\lambda'/2\pi$ (λ' longueur d'onde de la lumière incidente), ce qui est peut-être typique des cristaux utilisés.

Pour des températures supérieures à 300 °C, on ne voit pas disparaître entièrement la bande F, même quand l'équilibre final est atteint. A ce moment l'intensité de cette bande est *indépendante* de l'excès de métal alcalin, ceci dans les limites d'erreur (7 %). Elle dépend de la température à laquelle l'équilibre est atteint, croissant avec elle.

On en conclut que les colloïdes se comportent comme une phase solide ou liquide, les centres F comme une vapeur mono-atomique en équilibre avec cette phase. On peut même attribuer une chaleur de vaporisation (tableau III). Des mesures d'absorption sont faites à

TABLEAU III

CHALEUR D'ÉQUILIBRE DES CENTRES F ET DES COLLOIDES (SCOTT, SMITH, THOMPSON)

CRISTAL	ΔH_c (cal/mole)	ΔH_c (eV/centre)
KCl	8,0 ± 0,3	0,35
KBr	11,4 ± 0,4	0,50
KI	9,0 ± 0,3	0,39
NaCl	9 ± 2	0,39

température ambiante après trempe des spécimens, et dans le cas de NaCl il en résulte un calcul moins précis de cette chaleur, les centres F ayant tendance à se condenser pendant la trempe. Scott et al. ont constaté également la dissolution des colloïdes, mais à une température de 450 °C dans KCl.

La figure 4 montre l'équilibre entre les bandes F et les bandes de colloïdes pour diverses températures.

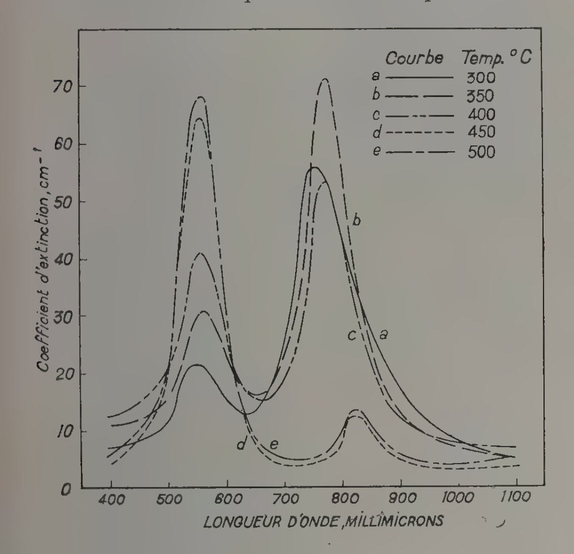


FIG. 4. — Relation d'équilibre entre la bande F et les bandes des colloïdes dans KCl (d'après Scott et al.).

Une constatation intéressante est que le rapport de la hauteur du pic de la bande F à celle du pic de la bande des colloïdes croît avec la température. En même temps la surface totale déterminée par les deux courbes n'est pas une constante. L'aire sous la courbe des colloïdes peut être supérieure à l'aire perdue sous la courbe F initiale. Les agrégats sont donc plus agissants pour disperser la lumière. Ces constatations sont qualitativement en accord avec les calculs de Savostianova. Cependant il serait utile d'avoir des mesures quantitatives de ce changement d'aire, pour déterminer, s'il est nécessaire d'introduire une correction du type Lorentz à l'équation de Smakula, ou si on peut utiliser les constantes optiques globales du métal.

Les deux centres, F et colloïdes, interagissent avec le milieu diélectrique, et une partie de leurs propriétés optiques en provient. Dans l'équation de Smakula, le coefficient diélectrique joue un rôle important. Il n'est pas nécessaire que les aires sous la bande F et la bande de colloïdes, tracées en fonction de l'énergie, soient du même ordre de grandeur pour conserver la force d'oscillation.

La conclusion générale est que les deux types de centres sont radicalement différents. Si l'on adopte le modèle de Boer, on peut penser que l'électron du centre F recouvre un nombre appréciable des ions qui l'entourent, le colloïde, lui, peut être considéré comme *une phase séparée*.

Scott et al, ont répété les calculs d'absorption pour des colloïdes de dimensions petites devant $\lambda'/2\pi$. On obtient des valeurs de longueur d'onde d'absorption reportées sur le tableau IV.

TABLEAU IV

LONGUEUR D'ONDE DES PICS D'EXTINCTION POUR DE PETITS COLLOIDES (SCOTT, SMITH, THOMPSON)

CRISTAL	λ AU PIC CALCULÉ	λ AU PIC MESURÉ
KCl	7 300 Å	7 750 Å
KBr	7 600 Å	8 500 Å
KI	8 000 Å	8 850 Å
NaCl	5 180 Å	5 650 Å

La densité du métal n'étant pas assez bien connue, on ne peut calculer les coefficients d'extinction, mais les positions des pics, les formes des courbes sont analogues à la réalité. On peut déduire la taille des colloïdes du fait que la densité de centres F' est indépendante du métal en excès, pour une concentration de 10^{18} atomes / cm³. Il existe au moins 10 atomes par particule, et on sait qu'il n'y a pas de structure au-dessus de 50 Å, ce qui entraîne au maximum 1 000 atomes. La bande de colloïde n'est pas précédée par les bandes R_1, R_2 et N. En général la bande M est présente. Une irradiation dans la bande des colloïdes ne donne pas de photo-conductivité importante. La photo-émission des colloïdes est très analogue à celle des surfaces métalliques.

Nous pouvons, avec Seitz, remarquer que l'absence des centres R_1, R_2 et N sous-entend que ces centres ne sont pas stables pour des températures supérieures à 300° C, ce qui conduit à une énergie d'association de 0,5 eV. Le centre M, si formé comme le propose Seitz d'un centre F associé à une paire lacunaire neutre, aurait une énergie d'association de 1 eV et resterait stable jusqu'à 500 °C. Il n'en reste pas moins que le mécanisme de coagulation des centres F est très obscur. Scott a conclu que la réaction est bimoléculaire, et nécessite une énergie d'activation de 0,43 eV. Il faudrait une énergie supérieure d'environ 1,56 eV, dans KCl, si les centres F émigrent directement vers les colloïdes. (Voir ci-dessous les travaux d'Amelinck.)

Si au contraire on admet une ionisation préalable du centre F, l'énergie, estimée par Mott et Gurney [13], est de l'ordre de 1,95 eV, mais ce processus lent, n'est pas forcément à rejetter, car il n'est peut-être pas nécessaire d'ioniser plus d'une fois le centre F.

L'énergie nécessaire pour former un centre F à partir d'un colloïde est environ 0,35 eV dans KCl. On peut alors calculer l'énergie de sublimation d'un atome alcalin (Seitz, *Rev. Mod. Phys.*, p. 41).

Dans une première opération, on crée une paire séparée de lacunes $\boxed{-}\,\boxed{+}$, les deux ions étant emmenés à l'infini. L'opération exige l'énergie $V_+ + V_-$.

On prend un atome de métal alcalin que l'on porte à l'infini et remplace par les deux ions. L'énergie est $Q_C - S_I$, Q_C est l'énergie de sublimation du métal S_I celle de la paire d'ions.

L'ionisation du métal alcalin exige l'énergie I_M. On place alors l'électron dans la lacune d'ion négatif faite, et l'ion positif dans la lacune $\boxed{+}$: l'opération exige l'énergie $-\varphi_F - V_+$ ou φ_F est l'énergie de dissociation de l'électron. Au total l'énergie de formation du centre F sera :

$$\Delta H_C = Q_C + V_- - S_I + I_M - \varphi_F = Q_C - W_F$$

W_F, énergie nécessaire pour former un centre F à partir d'un atome métallique dans le cristal, a été calculée par Mott et Gurney [13] et mesurée par Rögener [14]. Elle vaut 0,10 eV dans KBr.

Ceci entraîne une valeur de 0,45 eV et 0,75 eV pour l'énergie de sublimation respectivement pour KCl et KBr. L'énergie de sublimation d'un atome de potassium est de 0,98 eV. On en déduit que l'énergie de cohésion du colloïde inclus dans KBr est deux fois plus faible que dans le métal. Dans NaCl, l'énergie de sublimation du colloïde diffère de 1,1 eV de celle du métal pur. F. Seitz propose trois explications de ce fait :

1) Le contact intime de l'agrégat avec le sel augmente l'énergie de cohésion de l'agrégat.

2) Les atomes de l'agrégat sont soumis à de fortes pressions hydrostatiques puisqu'il y a une réduction de 18 % du volume du potassium. Mais cela ne peut guère entraîner qu'une baisse de 0,035 eV de l'énergie de cohésion, et dans tous les cas le raisonnement appliqué à NaCl tombe, car le volume de Na^+ est supérieur à celui de Na.

3) Le nombre d'atomes de l'agrégat est petit et l'énergie de surface serait alors de l'ordre de l'énergie de cohésion. Ceci entraîne le fait qu'il n'y a qu'un très petit nombre d'atomes, environ 10. Pour baisser l'énergie de cohésion de 0,4 eV par exemple, dans KCl, cela entraînerait un diamètre de particules de 6 Å : (soit deux atomes), si l'énergie de surface est de l'ordre de 86-97 erg/cm². Dans le cas du sodium où l'énergie de surface est de l'ordre de 192 erg/cm² on ne devrait pas obtenir de différence beaucoup plus grande que pour KCl.

Il est aussi impossible de faire appel à un état amorphe, car la chaleur de fusion est trop petite (0,025 eV/atomes dans KCl). On doit donc se rabattre sur un nombre d'atomes de l'ordre de 10, ce qui est la valeur *inférieure* déterminée par Scott. Celui-ci a critiqué les arguments de Seitz; d'après Scott :

a) L'énergie de surface de la cavité du sel contenant le colloïde doit être envisagée, en même temps que celle du métal. Cela ne devrait pas changer grand chose, car elle est analogue à celle des métaux alcalins (NaCl : 150 ergs/cm²).

b) Pour de petits colloïdes, le nombre d'atomes métalliques dans la cavité serait inférieur au nombre d'ions enlevés, ce qui introduirait une grande énergie de surface de non ajustement. Ceci conduirait à avoir de grandes cavités pour maintenir faible cette énergie. L'énergie de surface de non ajustement explique la basse chaleur de vaporisation des colloïdes. Dans ce cas la chaleur de vaporisation des centres F devrait croître quand la taille des particules croît pendant des recuits suffisants. Scott et al. ont également constaté qu'il est plus facile de former des colloïdes dans NaCl que dans KCl ce qui confirme le travail de Mollwo.

En connexion avec cette discussion nous pouvons citer les travaux de Amelinck et al. [15]. Ces expérimentateurs ont montré de manière convaincante que les centres F ont tendance à se coaguler sur les dislocations. L'électron en excès se combine à un ion sodium pour donner un atome neutre colloïdal. L'agrégation se forme le long des dislocations en coin, comme on peut l'observer directement. La cavité contenant les atomes est beaucoup plus grande que le volume du colloïde, ce qui est à retenir en rapport avec le point *b*) proposé par Scott.

δ) *La bande F'*. — Si on irradie, dans une étendue convenable de température (— 130 °C et — 80 °C pour KCl) avec une lumière absorbée dans la bande F, un cristal coloré par addition, la bande F « blanchit » progressivement, et une nouvelle bande appelée F' se développe. Ces centres F' sont thermiquement instables au-dessus de la gamme de températures où on peut les former. Ils peuvent être aisément ionisés par de la lumière absorbée dans la bande F', à des températures aussi basses que l'on veut.

ε) *Les bandes α et β*. — C'est à Delbecq, Pringsheim, Yuster [16], que l'on doit la remarquable découverte de ces deux bandes d'absorption. Elles sont situées dans l'ultraviolet. La bande β peut être associée au centre F. Elle n'apparaît pas dans le cristal non coloré. Lors de la transformation des centres F en F', la bande β diminue proportionnellement à la bande F,

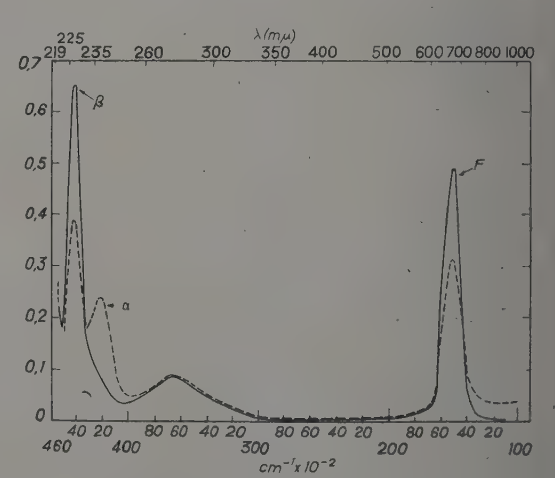


FIG. 5. — Relation entre les bandes F, F' α et β dans un cristal coloré par addition (d'après Delbecq, Pringsheim, Yuster).

Courbe en trait plein : cristal coloré par addition.

Courbe en pointillé : spécimen irradié ensuite dans la bande F.

On obtient F' (à droite de F). F et β décroissent tandis que α apparaît. Le pic à 2 700 Å n'est pas significatif.

la bande α apparaît alors. Nous discuterons plus loin les modèles proposés pour ces deux bandes, et les calculs qui leur ont été consacrés. FIG. 5.

ζ) *Grandes concentrations de centres F.* — Buckel et Hilsch [17] ont obtenu des concentrations de métal en excès allant jusqu'à 10 %. On obtient une grande concentration de centres *F*, *R*, *M*. Cependant la concentration des centres *F* ne dépasserait pas 1,1 % (formule de Smakula) quelle que soit la concentration du métal. Toutes les mesures sont effectuées à la température de formation soit celle de l'azote liquide. La bande *F* est déplacée d'environ 120 Å vers les courtes longueurs d'ondes. Ce déplacement étant constant, on peut l'attribuer plutôt aux imperfections qu'à la haute concentration du métal. Le centre *F* est relativement peu affecté par le fait que le réseau est si déformé que la deuxième couche d'ions halogènes est perturbée. On en conclut que si l'on adopte le modèle de Boer, il faut admettre que jouent un rôle, en plus de l'électron trappé à la lacune, les six premiers voisins métalliques et les douze ions halogènes. Les bandes *R* et *M* croissent proportionnellement à la décroissance de la bande *F*, lorsque l'excès de métal augmente. Ceci est une présomption supplémentaire en faveur d'un modèle de Seitz où les bandes *M* et *R* sont des agrégats de centres *F*. A la température ambiante, il n'y a pas de centre *F* mais une bande vers 4 380 Å dans KCl qui correspond à du potassium colloïdal situé à l'extérieur du cristal.

Des observations similaires ont été faites dans le cas de NaCl et KBr.

Le cas de l'iodure de potassium a été examiné par Delbecq [18], sur des couches évaporées, pour des températures allant jusqu'à — 190 °C. Il a observé deux bandes au voisinage de la bande fondamentale. L'un de ces pics serait une version agrandie du premier pic de la bande fondamentale, le deuxième se trouve au voisinage de la bande α. Par chauffage les deux pics donnent une bande unique. De même si on irradie avec de la lumière absorbée par ces pics à une température de — 135 °C, on obtient un seul pic, qui est 1,5 fois plus large que le premier pic fondamental. Cet élargissement n'a pas lieu à — 190 °C, où se développe un pic voisin de α. Dans le cas d'un monocristal, on ne découvre pas ces phénomènes, mais la bande α se développe fortement. (Très importante à — 135 °C.)

b) ADDITION D'UN EXCÈS STOECHIOMÉTRIQUE D'HALOGÈNE. — Les travaux fondamentaux sont dus à Mollwo [19]. Celui-ci a montré en 1937 qu'il était possible d'imprégner KBr et KI d'un excès d'halogène. On obtient alors des bandes d'absorption situées dans l'ultraviolet. Ces bandes, appelées V_2 et V_3, font parties des bandes « *V* ». Il existe un certain nombre de correspondances entre les propriétés de ces cristaux et celles des cristaux colorés par addition de métal alcalin, mais également de très nettes différences. Il a été en particulier impossible de colorer les chlorures avec du chlore en excès malgré des pressions de 100 atmosphères et des températures allant jusqu'à 700 °C. On en conclut soit que le chlore est peu soluble dans le cristal, soit qu'il diffuse trop lentement à cette température (*fig.* 6).

Pour déterminer la concentration d'halogène en excès, Mollwo a mesuré la charge totale, en plus de la charge purement électrolytique, qui s'écoule lorsque l'on enlève, en absence de centres colorés, l'halogène par application d'un champ électrostatique à haute température. Cette mesure s'est montrée plus précise que celle qui consiste à mesurer l'aire sous les courbes d'absorption (cf. A) α) formule de Smakula).

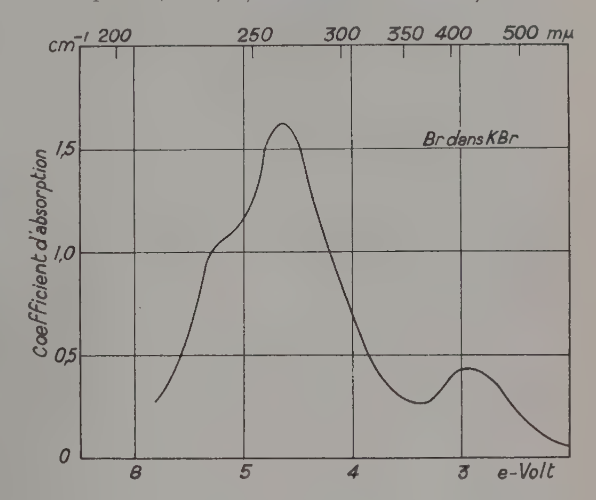


FIG. 6. — Les bandes *V* observées par Mollwo dans KBr contenant un excès de brome.

Mollwo a tenté d'étudier les forces d'oscillation qui seraient de l'ordre de 0,1 à 0,2 eV dans KBr de 1 eV dans IK. La concentration en halogène varie comme la première puissance de la pression du gaz diatomique.

Les expériences d'addition d'halogène en excès sont très peu développées. Cette lacune est regrettable, car un plus grand nombre de données pourrait permettre de trancher entre les divers modèles proposés.

B) **Cristaux colorés par irradiation.** — L'irradiation par rayons X, γ, etc..., ainsi que l'étude du blanchiment, a fourni un grand nombre de données expérimentales supplémentaires sur les centres colorés. Mais les difficultés d'interprétation en ont été accrues, à la fois parce que ces expériences ont conduit à la découverte de nouveaux centres, et aussi parce qu'elles sont souvent incomplètes ou contradictoires. Nous allons diviser ce qui suit en deux sections principales.

a) Étude des cristaux irradiés à des températures supérieures à 50 °K.

b) Étude des cristaux irradiés à des températures inférieures à 50 °K.

a) CRISTAUX IRRADIÉS A DES TEMPÉRATURES SUPÉRIEURES A 50 °K.

α) *Irradiation à des températures supérieures à 120° K.*

1) Obtention des centres. — Les expériences de Casler, Pringsheim, Yuster [20] et de Dorendorf [21], étendant et confirmant celle de Burstein et Oberly [8] et de Petroff [8], et vérifiées par Alexander et Schneider [22] ont montré qu'à ces températures on obtient, dans le domaine des courtes longueurs d'onde,

deux bandes appelées V_3 et V_2, et également des bandes F et K. Des bandes telles que N ont également été observées. Plus la température d'irradiation est élevée et plus la bande V_3 est importante par rapport à la bande V_2 (*fig.* 7 et 8, tableau V).

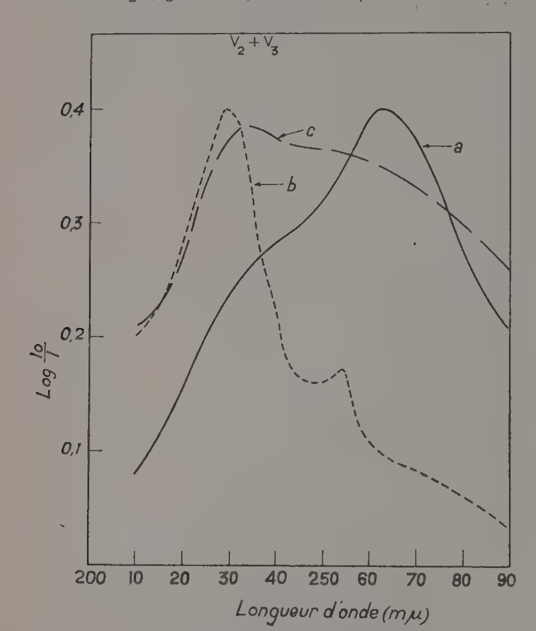


FIG. 7. — Les enveloppes des bandes V_2 et V_3 observées par divers expérimentateurs.
a) Mollwo (cristal contenant un excès d'halogène).
b) Alexander et Schneider (cristal irradié aux rayons X).
c) Casler, Pringsheim et Yuster (cristal irradié aux rayons X).

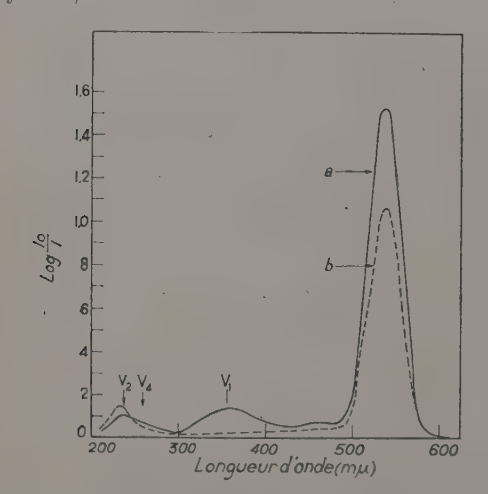


FIG. 8. — La bande V_1 observée par Casler, Pringsheim et Yuster.
a) KCl : irradié 20 minutes aux rayons X à la température de l'azote liquide.
b) KCl : réchauffé à la température de la neige carbonique. Refroidi à la température de l'azote liquide et mesuré.

TABLEAU V

POSITION ET LARGEURS DES BANDES V DANS KCl ET KBr (D'APRÈS DORENDORF)

			V_1	V_2	V_3	V_4
KCl	position du pic	Å	3 560	2 300	2 120	∼ 2 540
		eV	3,48	5,37	3,83	∼ 4,87
	largeur à mi-hauteur	eV	0,73	0,5	0,35	—
KBr	position du pic	Å	4 100	2 650	2 310	2 750
		eV	3,02	4,67	5,35	4,50
	largeur à mi-hauteur	eV	0,7	0,6	0,45	∼ 0,4

Dans toutes ces expériences on a pu également mettre en évidence les bandes d'absorption α et β (*fig.* 9).

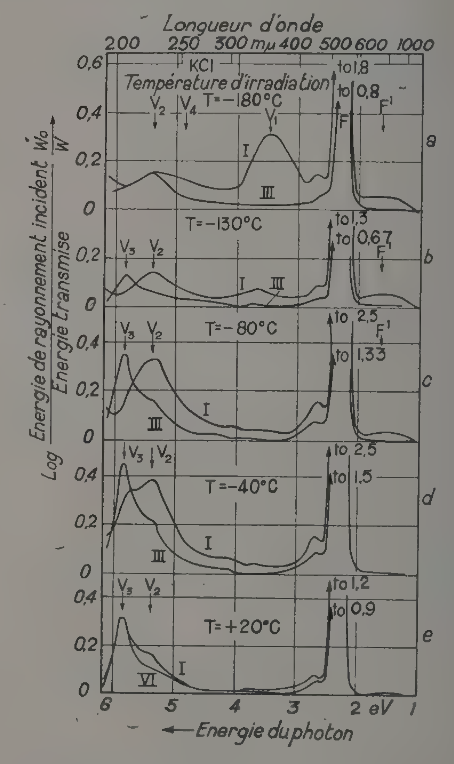


FIG. 9. — Les bandes V produites dans KCl irradié aux rayons X à diverses températures.
Courbe I. — Spectre immédiatement après absorption.
Courbe III. — Spécimen élevé à la température ambiante.
Toutes les mesures ont été faites à la température de l'azote liquide (d'après Dorendorf).

2) Blanchiment. — D'après Dorendorf un échauffement des cristaux colorés à ces températures montre une croissance de la bande V_3 simultanément à une décroissance des autres bandes.

β *Irradiation à des températures comprises entre 78 °K et 120 °K.*

1) Obtention des centres (cf. références ci-dessus). — On obtient par ordre de longueurs d'onde croissantes les bandes :

$$\alpha,\ \beta,\ V_3,\ V_2,\ V_4,\ V_1,\ K \text{ et } F.$$

La bande V_1 est la plus importante des bandes observées.

2) Blanchiment. — Le réchauffement du cristal irradié à la température de la neige carbonique conduit à la disparition des bandes V_4 et V_1, F et K diminuant d'importance. Concurremment les bandes V_2 et V_3 augmentent. Si l'on continue d'élever la température, la bande V_3 croît concurremment à une décroissance des autres bandes.

Schneider a examiné la vitesse de blanchiment thermique à la température ambiante et à 160 °C. Il est vraisemblable que dans cette expérience, il n'y avait ni centre V_1 ni centre V_4.

On peut définir un temps de relaxation τ tel que :

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon_F}{k_B T}\right).$$

Schneider a pu attribuer la valeur de 0,6 eV pour ε_F et 0,6 sec^{-1} pour ν_0 dans KCl. Ces valeurs sont très faibles si l'on admet un processus de neutralisation par un électron venu du centre F, du trou associé au centre V_3 dans le modèle de F. Seitz.

L'étude du blanchiment optique par Schneider, à la température ambiante dans KCl, a permis de découvrir deux processus : l'un rapide avec un rendement quantique voisin de l'unité, qui semble correspondre à la capture d'un photoélectron par le centre V_2, l'autre plus lent, qui aurait une énergie d'activation de 0,25 eV. Ce dernier processus est délicat à expliquer avec le modèle de F. Seitz car on attendrait une énergie d'activation de 0,075 eV (Mott et Gurney).

Le blanchiment de la bande F, fait apparaître également un processus en deux temps, l'un rapide, l'autre lent (*fig.* 10) ce qui avait conduit Burstein et Oberly à supposer l'existence de deux centres différents comme responsables de la bande F.

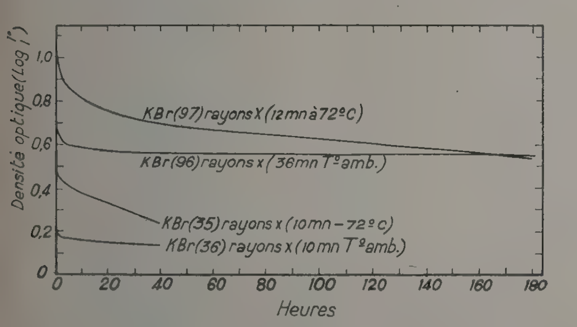


Fig. 10. — Blanchiment thermique des centres F dans KBr (d'après Casler, Pringsheim et Yuster).

De très importantes expériences ont été réalisées par Dutton et Maurer [23] et étudient la libération de charge pendant le réchauffement. Nous donnons ci-dessous l'ensemble des observations : 1) La bande V_1 disparaît par chauffage à — 158 °C dans KBr et 145 °C dans KCl. 2) Lorsque la bande V_1 décroît il y a blanchiment partiel de la bande F. Dans KCl chauffé à — 160 °C il n'y a pas eu de décroissance de la bande F, il faut atteindre une température de — 100 °C. 3) A — 130 °C dans KBr et — 68 °C dans KCl se produisent des pics de luminescence et de courant dus à l'ionisation thermique des centres F'. Cette décroissance de la bande F' ne se fait pas exponentiellement mais en deux stades distincts, le premier rapide le second très lent. On peut admettre une loi de type bimoléculaire pour cette décroissance. 4) Un pic de luminescence est observé à — 88° et — 36 °C dans KBr et KCl respectivement, mais il n'est accompagné par aucune modification du spectre d'absorption si ce n'est une légère décroissance de la bande d'absorption F. 5) D'après F. Seitz [1] (non cité dans l'article de Dutton-Maurer) il se produit un large pic à — 48 °C qui n'a pu être associé à aucune autre variation qu'une chute de la bande F. 6) La bande V_1 de KBr blanchit à — 27 °C, avec libération de charge et de lumière.

TABLEAU VI

Pics de luminescence et de courant dans KCl et KBr (d'après Dutton-Maurer)

Température du pic	Bande d'absorption variant principalement	Profondeur de puits calculée	Luminescence
	KBr		
— 158 °C	V_1	0,23 eV	$\lambda > 5\,500$ Å
— 130 °C	F'	0,29 eV	$\lambda < 3\,800$ Å
— 88 °C	?	0,38 eV	$\lambda > 5\,500$ Å
— 48 °C	?	0,46 eV	observée
— 27 °C	V_4	0,50 eV	$\lambda < 5\,500$ Å
	KCl		
— 145 °C	V_1	0,26 eV	observée
— 68 °C	F'	0,42 eV	observée
— 36 °C	?	0,49 eV	observée

Fig. 11. — Courbe de luminescence dans KCl (d'après Dutton et Maurer).
En pointillé : Variation de la température du spécimen.
En trait plein : Variation du courant.
Le premier pic provient de la disparition de la bande V_1.
Le deuxième du blanchiment des centres F'.

Le tableau VI donne un résumé des observations effectuées par Dutton et Maurer (*fig.* 11).

b) Cristaux irradiés a des températures inférieures a 50 °K.

α) *Bandes de type F.* — Les phénomènes observés dans ces bandes ne montrent pas de différences essentielles avec ceux observés à haute température. Le processus de formation est peut-être un peu plus lent qu'à la température élevée. Martienssen [24] a montré que la bande α croît très vite à basse température. La somme des intensités de la bande α et F croît de la même manière, ce qui permet d'en déduire que l'ensemble centre F + lacune (si on admet le modèle de Seitz pour le centre α) croît à la même vitesse aux températures de l'azote liquide et de l'hydrogène, car les forces d'oscillation sont pratiquement les mêmes. Les rayons X ont donc la même capacité de formation de lacune à toute température.

Duerig et Markham [25] ont étudié les propriétés des centres F à basse température (5 °K) pour un certain nombre de cristaux différents. Les propriétés sont dans l'ensemble identiques à celles des cristaux colorés à haute température (tableau VII). Les bandes observées sont cependant plus étroites. Il n'y a pas de bande R ni de bande M. La bande F' apparaît très faiblement, mais le rapport F'/F augmente dans NaCl quand l'intensité de l'irradiation augmente. De plus on a constaté que plus le cristal de NaCl est pur plus il y a de centres F'.

β) *Les bandes de type V.* — Dans l'ultraviolet la bande α apparaît de manière proéminente, la bande β est aussi présente mais elle a été beaucoup moins étudiée (*fig.* 12).

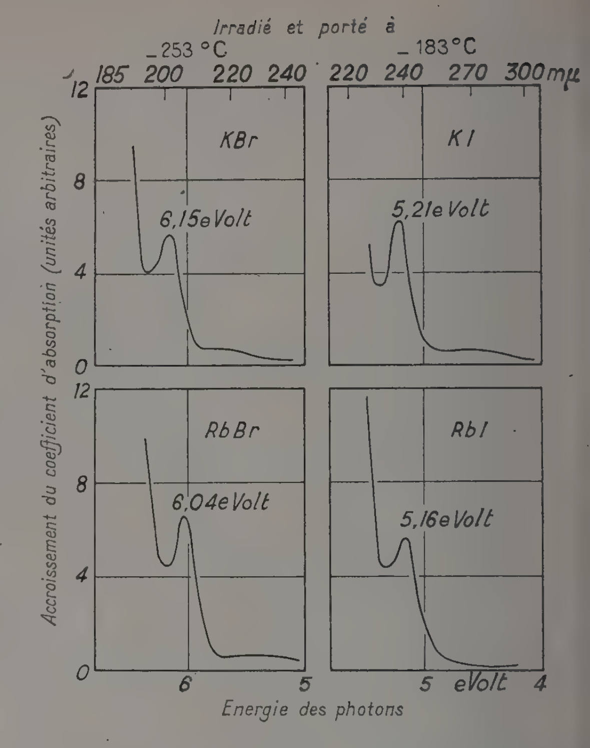


Fig. 12. — Spectres d'absorption dans la région des bandes α et β pour différents cristaux irradiés à la température de l'hydrogène liquide (d'après Martiensen), le pic le plus important est la bande α.

TABLEAU VII

Largeurs des bandes F sous différentes conditions
λ_v : longueur d'onde à mi-hauteur vers l'ultraviolet
λ_r : longueur d'onde à mi-hauteur vers l'infrarouge
λ_m : longueur d'onde au maximum
(d'après Duering, Markham et F. Seitz).

Origine	λ_v Å	λ_m Å	λ_r Å
1) Rayons X à 5 °K; mesuré à 5 °K (a)	4 260	4 500	4 710
2) Probablement coloré par addition; mesuré à 30 °K (b)	4 260	4 540	4 820
3) Rayons X à 5 °K; mesuré à 78 °K (a)	4 270	4 510	4 730
4) Rayons X à 78 °K; mesuré à 78 °K (a)	4 270	4 510	4 730
5) Probablement coloré par addition; mesuré à 78 °K (b)	4 260	4 550	4 830
6) Rayons X à 300 °K; mesuré à 78 °K (c)	4 260	4 550	4 830
7) Rayons X à 300 °K; mesuré à 300 °K (a)	4 220	4 650	5 060
8) Probablement coloré par addition; mesuré à 300 °K (b)	4 220	4 650	5 060

a) Duerig et Markham.
b) E. Mollwo.
c) P. Molmar (non publié).

Dans KCl, apparaît la bande V_4, mais dans KBr cette bande est beaucoup plus faible. Il existe une bande K assez proéminente, qui décroît lorsque l'on blanchit les centres F' par une lumière absorbant dans cette bande (*fig.* 13). Les caractéristiques vraiment nouvelles apparaissent cependant aux alentours de la bande V_1. On ne peut affirmer si celle-ci existe, car une nouvelle bande, H, couvre toute cette région (*fig.* 14 et tableau VIII). Dans tous les cas on n'observe pas de bande V_3 ou V_2 vraiment apparente.

γ) *Blanchiment.* — Dès réchauffement à 78 °K la bande H disparaît totalement laissant la place à la bande V_1. Pendant cette disparition, il y a eu crois-

sance de la bande V_4 et de la bande V_2 (V_4 croît plus que V_2 dans KBr, le comportement inverse est observé dans KCl), tandis que les bandes F et K décroissent. Un réchauffement ultérieur à 120 °K fait disparaître

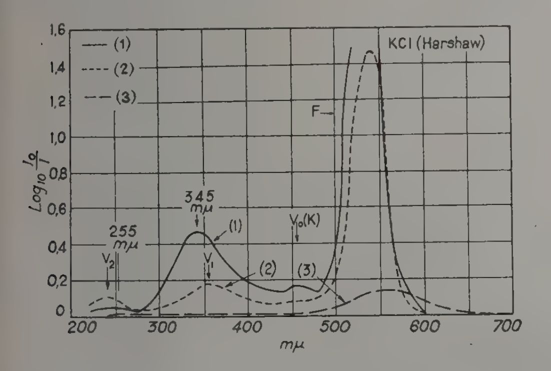


Fig. 13. — Spectres d'absorption d'un specimen de KCl : irradié à la température de l'hélium liquide, puis réchauffé à 78 °K.

La bande à 345 mμ diffère de la bande V_1 (déplacée vers l'U.V.) (d'après Duerig et Markham). (1) : Rayons X 1 heure à 5 °K (150 kV, 48 m a). (2) : Réchauffé à 78 °K, mesuré 2 jours après réchauffement à cette température. (3) : Réchauffé à T° ambiante (données d'une expérience précédente).

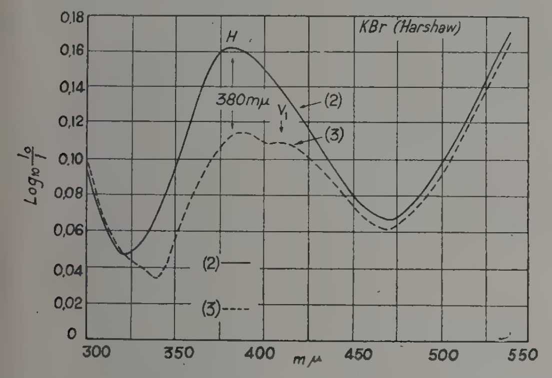


Fig. 14. — Agrandissement de la région des bandes V_1 et de 380 mμ dans KBr (d'après Duerig et Markham). La différence entre la bande H et la bande V apparaît clairement. (2) : Irradié à 5 °K, réchauffé à 78 °K et mesuré immédiatement. (3) : 20 minutes plus tard.

TABLEAU VIII

Longueur d'onde au maximum des bandes V_1 et H à 5° K (d'après Duerig et Markham)

Cristal	V_1	H
NaCl	3 450 Å	3 300 Å
KCl	3 560 Å	3 450 Å
KBr	4 100 Å	3 800 Å

la bande V_1 avec croissance de V_2 et V_3 et diminution simultanée des bandes F et K. Vers 240 °K la bande V_4 disparaît à son tour, puis la bande V_2 à la température ambiante avec apparition de la bande V_3 très stable. Pendant toutes ces opérations il y a décroissance des bandes F et K. Le tableau IX donne un résumé graphique de l'ensemble des observations effectuées sur les cristaux irradiés.

II. Modèles proposés pour les centres colorés.

A) **Les bandes de type F.** — Le modèle proposé par De Boer pour la bande F semble généralement admis. Il est formé par une lacune d'ion négatif ayant capté un électron. Il existe un certain nombre d'évidences que la bande K doit être associée à un état excité du centre F. Cette interprétation est générale.

J. H. O. Varley [26] a proposé une petite modification pour le modèle des centres F. Comme nous le verrons au paragraphe suivant, il admet que des ions métalliques peuvent se trouver en position interstitielle dans le réseau. Certains de ces ions neutralisés par un électron; à température suffisamment élevée, pourraient tomber dans une lacune d'ion négatif donnant naissance à la bande K. La fixation d'un électron par ce centre donnerait naissance à un nouveau centre qui serait très voisin du centre F, et dont, en fait, la bande d'absorption ferait partie de la bande F. Celle-ci correspondrait donc à deux centres, l'un conforme au modèle de Boer, l'autre au modèle ci-dessus. J. H. O. Varley tente ainsi d'expliquer la différence de largeur des bandes d'absorption à haute et basse température que nous avons signalée. La bande K résulterait donc de l'excitation de ce deuxième centre formant la bande F.

F. Seitz a proposé les modèles suivants pour les centres R_1 R_2 et M. Ces modèles rendent bien compte, en général, des observations expérimentales.

R_1 et R_2 seraient respectivement formés de deux lacunes d'ion négatif ayant capté un électron, et de deux lacunes d'ion négatif ayant capté deux électrons. M résulterait de l'union d'un centre F et d'une paire lacunaire neutre, N de la formation d'amas de défauts. Le centre F', qui a un certain nombre de propriétés l'apparentant à un ion négatif, est généralement considéré comme formé par une lacune d'ion négatif ayant capté deux électrons. Nous donnons une représentation schématique de ces modèles (*fig.* 15).

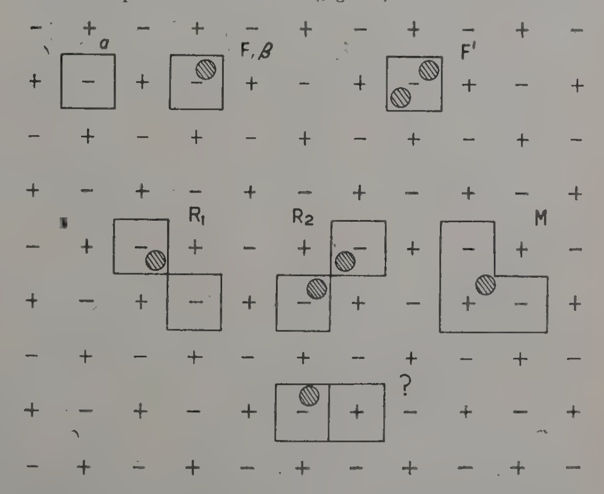


Fig. 15. — Les modèles proposés par F. Seitz pour les centres d'absorption de type F dans les halogénures alcalins.

TABLEAU IX

SCHÉMA DU COMPORTEMENT DES CENTRES OBTENUS PAR IRRADIATION (↗ augmentation ↘ diminution ↓ disparition)

CENTRE	IRRADIATION $T_i < 78\ ^oK$	CHAUFFAGE $T \simeq 78\ ^oK$	CHAUFFAGE $T \simeq 120\ ^oK$	CHAUFFAGE $T \sim 240\ ^oK$	CHAUFFAGE $T \sim$ amb.	IRRADIATION $78\ ^oK < T_i < 120\ ^oK$	CHAUFFAGE $T \sim$ amb.	IRRADIATION $T_i > 120\ ^oK$	CHAUF[FAGE] T° am[b.]
β	présent					présent		présent	
α	présent					présent		présent	
V_3	?			↗	↗	présent (faible)	↗	très important si T_i ↗	↗
V_2	?	↗	↗	stationnaire	↓	présent	↗	présent si T_i ↗	↘
V_4	présent	↗	↘	↓		présent	↘	absent	
H	présent	↓							
V_1	?	↗	↓			présent très important	↓		
K	présent	↘	↘	↘	↘	présent	↘	présent	↘
F	présent	↘	↘	↘	↘	présent	↘	présent	↘
R_1 R_2 M N	absents					absents		apparaissent à T° plus élevées	

B) **Les bandes de types V.** — α) LES BANDES α ET β. — Ces deux bandes se trouvent dans l'ultraviolet comme les véritables bandes V mais doivent être rattachées aux centres F (cf. Martiessen [24] expérience exposée au chapitre I, B).

La bande α résulterait de l'excitation des électrons des ions halogènes entourant une lacune d'ion négatif, la bande β, qui décroît lorsque le centre F se transforme en centre F', de l'excitation des électrons des ions halogènes entourant un centre F. Ces deux modèles ont été également proposés par F. Seitz [1].

β) LES BANDES V PROPREMENT DITES. — L'unanimité ne s'est pas faite sur les modèles suggérés pour ces centres ; nous allons exposer ici trois sortes de modèles, et nous discuterons simultanément leur formation.

1) *Modèles proposées par F. Seitz.* — Les modèles de F. Seitz sont directement déduits de ceux admis pour les bandes F. Le centre V_1 analogue au centre F, est formé d'une lacune d'ion positif ayant capté un trou positif. Les centres V_2 et V_3 sont respectivement « antimorphes » des centres R_1 et R_2, le centre V_4 correspondant au centre M (voir *fig.* 16).

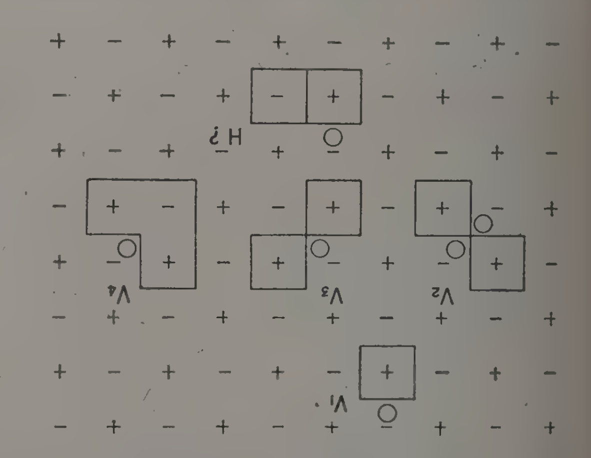


FIG. 16. — Modèles proposés par F. Seitz pour les centres V.

Ces modèles ne vont pas sans un certain nombre de difficultés. Si nous laissons de côté le centre V_1, nous pouvons critiquer les centres V_2, V_3 et V_4. Ce dernier apparaît à basse température, sans que l'on constate la présence de la bande M. Si des amas de lacune peuvent donner naissance à la bande V_4, il semble que les amas doivent exister qui créeraient par capture d'un électron la bande M. Il est également curieux que les centres R n'existent pas concurremment aux centres V_2 et V_3. (Cette inexistence pourrait provenir d'une différence de polarisation du réseau.) Le centre V_3 doit rester stable à relativement haute température, ce qui n'apparaît pas directement sur le modèle proposé par

F. Seitz, qui a d'ailleurs été conduit à échanger les modèles proposés pour V_2 et V_3 en 1946. Dans tous les cas, il n'y a pas, d'après ces modèles, d'évidence d'une stabilité supérieure des centres V_2 ou V_3 par rapport aux centres V_1.

Pour la bande *H*, F. Seitz émet l'hypothèse d'un modèle formé d'une paire lacunaire ayant capté un trou positif.

Pour soutenir ces modèles il faut faire appel à une théorie assez complexe de la formation des centres, que nous résumons ci-après [1].

A basse température, où il n'y a pas de diffusion thermique, les sites lacunaires doivent être fournis aux dislocations puis diffusés, par effet de « pointes thermiques » (thermal spikes) les excitons fournis pendant l'irradiation étant suffisants pour créer de hautes températures locales. Au voisinage d'une dislocation un petit nombre d'atomes peuvent recevoir une énergie de 6,7 eV sous forme d'énergie de vibration. Cette énergie serait suffisante pour permettre la diffusion d'une lacune d'halogène. Les électrons et les trous pourraient également jouer un rôle important dans la création des lacunes. Cependant Smakula [27], Apker et Taft [28], ont montré qu'il était possible de créer des centres de couleurs à la température de l'azote liquide, par irradiation lumineuse dans la bande fondamentale ce qui ne fournit que des excitons.

Martienssen [24] a fait des expériences de blanchiment des bandes α avec de la lumière absorbée dans ces bandes qui montrent qu'un tel mécanisme n'est pas exclu. Les changements qu'il a observés sont liés aux processus qui ont lieu aux grandes longueurs d'ondes. L'excitation des électrons des ions halogènes autour de la lacune, ou du centre *F*, se produit vers des états liés bien définis qui n'existent pas dans le cristal parfait. Le centre *F* comme la lacune peuvent lier un électron non présent précédemment, ou autrement dit, un exciton lié à un défaut du réseau est produit, car un électron excité est plus stable que dans le cristal parfait à cause du potentiel attractif créé par le centre *F* ou par la lacune. Le trou pourrait rester partie du complexe.

L'irradiation dans la bande fondamentale ne devrait pas produire de coagulation de lacunes analogue à celle que l'on suppose se produire dans le cas des expériences de Martienssen. Par ailleurs, les excitons libres pourraient réagir avec les amas lacunaires et les dislocations aussi bien qu'avec des lacunes isolées. Ils auraient pour effet d'élever à de hautes températures transitoires, au moins en des régions localisées, l'ensemble des imperfections, créant un « gaz » de lacune, et l'on pourrait supposer qu'il se forme des amas, et en particulier des paires neutres de lacunes (*fig.* 17). D'après les expériences de Delbecq on pourrait conclure que les excitons peuvent remplir le cristal en lacunes en un temps pratiquement observable de 10^{-3} sec (à — 135 °C dans KCl).

D'après Dexter et Heller [29] les excitons ont une probabilité appréciable de se décomposer en centres *F* et trous libres, après collision avec une lacune d'ion halogène, une fraction des trous donnant des centres de type *V*. Ceci ne permet pas d'expliquer pourquoi une irradiation lumineuse dans la bande fondamentale conduit à la création de centres *F* avec un rendement quantique unité.

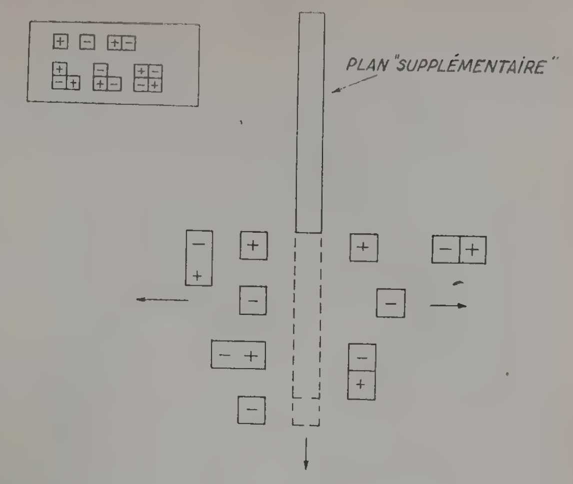


FIG. 17. — Représentation schématique de la production de lacunes à une dislocation de Taylor Orowan. Les lacunes « s'évaporent », résultat de « thermal spikes » produits aux bords de la dislocation. Elles diffusent par absorption d'énergie venue d'autres « thermal spikes ». Le cran de la dislocation se déplace vers le bas du fait de la perte de lacunes. Dans le rectangle en haut et à gauche sont représentés les assemblages de lacunes qu'on peut espérer obtenir par ce processus.

Martiessen a montré qu'il faut une énergie moyenne de 2 000 eV pour former un centre *F* à la température de l'hydrogène liquide ; en supposant que l'énergie de formation d'une lacune est moindre, F. Seitz a calculé une distance moyenne de migration des lacunes de 40 Å. Ceci suppose cependant qu'il y a de très hautes densités de lacunes, et le phénomène serait très facilité si les dislocations étaient du type vis plutôt que du type coin.

Dexter (travail non publié et cité par Seitz) a montré qu'il est difficile de supposer que les sources des centres *F* sont des dislocations coins isolés, à moins de supposer que les lacunes puissent se déplacer de plus de 50 Å. Il serait même logique que la bande *F* obtenue soit plus large et déplacée, à basse température contrairement aux observations de Duerig et Markham. Il est donc presque nécessaire de supposer que les dislocations sont en majorité du type vis, ou que les dislocations de type coin servant de sources forment des groupes très liés, qui ne distordent pas le réseau au delà de quelques distances atomiques.

2) *Modèles proposés par J. H. O. Varley.* — J. H. O. Varley [26] a proposé une intéressante explication de la formation des centres colorés dans les halogènures alcalins irradiés. L'hypothèse fondamentale est la possibilité d'ionisation multiple des ions halogènes du cristal, ces derniers se chargent positivement et sont chassés en position interstitielle dans le réseau. Si l'irradiation est faite aux rayons X, on peut admettre une absorption photoélectrique, si elle a lieu aux rayons γ, une influence de l'effet Compton. Dans le cas des neutrons il y a formation de produits secondaires tels que ions lourds chargés ou particules élémentaires de haute énergie (protons, etc...), qui conduisent à la

création d'électrons rapides perdant leur énergie par ionisation.

L'effet Auger peut également jouer un grand rôle dans ces ionisations multiples. L'anion déplacé est au début chargé positivement, il émigre en position interstitielle mais étant donné la grande différence d'énergie entre le premier et le deuxième état excité, il y a une grande probabilité pour que l'anion redevienne neutre. L'électron supplémentaire donnera un centre F. L'anion fortement chargé positivement peut également chasser un ion positif en position interstitielle. A très basse température le réseau est rigide, le déplacement d'ions positifs fournit des ions ou des atomes interstitiels nombreux, ils restent stables sans-aller à des positions meilleures. Si la température est plus élevée quelques anions arrachés peuvent tomber dans une lacune d'ions positifs et quelques cations captant un électron peuvent tomber dans une lacune d'ions négatifs.

Varley propose d'attribuer la bande V_4 à l'excitation optique des électrons des quatre ions halogènes voisins tétraédriques d'un ion métal positif, en position interstitielle. La bande H proviendrait d'un anion neutre interstitiel, et d'un trou positif lié aux quatre halogènes voisins. On suppose également que si un anion positif d'halogène tombe dans une lacune d'ion positif se crée un centre V_2, complexe d'atome neutre d'halogène au centre de six ions halogènes, liés à un trou positif. Si on élève la température, le trou du centre H disparaît, neutralisé par l'électron d'un centre F, et donnant naissance au centre V_1 formé par un atome d'halogène neutre interstitiel. Le centre V_1 blanchit par migration interstitielle et est capturé par une lacune d'ions négatif ou positif, ce qui est compatible avec une énergie d'activation inférieure à 0,3 eV. Lors de ce processus se forment quelques centres V_2 et V_4, les centres V_2 s'expliquent par la chute de l'anion chargé positivement dans une lacune d'ion positif, les centres V_4 par la chute de l'anion dans une lacune d'ion négatif occupée par un atome de métal neutre.

Lors du blanchiment de la bande V_1, l'atome neutre d'halogène tombe dans une lacune d'ion négatif libérant un trou qui supprime un centre F, ou bien éjecte un cation d'une lacune d'ion négatif formant un centre V_4 ou enfin tombe dans une lacune d'ion positif donnant un centre V_2 ou V_3, de préférence V_2. La guérison du centre V_4 se ferait par retour du cation positif interstitiel dans une lacune d'ion positif, la température de guérison serait supérieure à celle de V_1 car le cation est plus petit que l'anion neutre. La décroissance de l'énergie produite en remplaçant le système $V_2 + V_3$ + cation interstitiel par une configuration normale du réseau + un halogène neutre interstitiel, peut être petite ou même négative si on tient compte de la différence de taille entre cation et anion. La décroissance du nombre de centres F provient de la recombinaison des électrons avec des trous positifs associés aux lacunes d'ions positifs. Dans un échauffement ultérieur, il ne reste plus que l'autodiffusion comme processus qui devrait conduire à la destruction simultanée des centres F et V_3. C'est un processus lent, ce qui explique la longue durée de vie de ces centres. Mais si on admet la chute de cations positifs dans des centres F, il y aurait guérison totale des centres F sans guérison des centres V_3. Ce fait a été constaté expérimentalement par Dorendorf. Mais ce cation trappé dans un centre F, doit donner une bande d'absorption que Varley propose d'attribuer à la bande K. Cette bande devrait être observée avec la bande V_3 après disparition des centres F, mais si la force d'oscillation est faible cette persistance de la bande K peut être inobservable. Ce cation neutre dans une lacune d'ion négatif pourrait également fixer un électron. En réalité, cet électron serait réparti entre les six ions métalliques voisins, l'électron neutralisant le cation positif ayant une configuration s centrée sur l'ion central. L'état fondamental de ce système est analogue à celui du centre F car l'affinité d'un état neutre pour un électron est presque nulle. Cette supposition permettrait d'expliquer la légère différence de largeur entre la bande F obtenue à basse et à haute température (cf. II, A). Les autres centres sont identiques à ceux proposés par F. Seitz.

L'ensemble des modèles de Varley est représenté (*fig.* 18). Le modèle de J. H. O. Varley est séduisant à bien des égards, car il explique en particulier les énergies d'activation observées pour les diverses guérisons. Il est en accord avec le fait que la possibilité de formation des centres ne dépend pas beaucoup de la température. Alors que dans le modèle de F. Seitz, il est nécessaire de faire appel à des mécanismes complexes de formation de lacunes, ici, elles se forment concurremment au processus d'ionisation, dont l'énergie ne dépend pas sensiblement de la température.

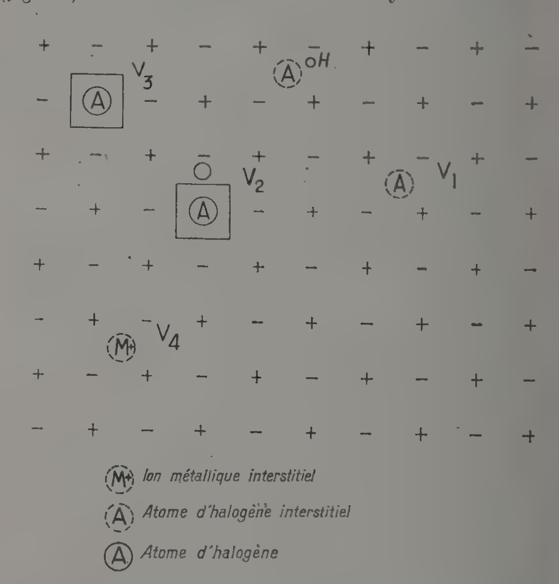


Fig. 18. — Modèles proposés par J. H. O. Varley.

Cependant deux difficultés s'opposent à ce modèle. Lors de l'éjection d'un cation par un ion positif d'halogène, il est vraisemblable *a priori*, que celui-ci prendrait la place du premier donnant naissance à un centre V_2 par exemple. Il est nécessaire d'expliquer pourquoi certains halogènes chargés positivement peuvent chasser des cations sans prendre leur place ; on admettra donc la présence de certains de ces halogènes en position interstitielle, et de lacunes positives préala-

bles, dans le cristal, en suffisamment grand nombre pour expliquer la formation des centres V_2 et V_3.

Une autre difficulté, résulte d'une détermination expérimentale, de la structure du centre V_1. Des expériences de résonance magnétique dues à W. Kanzig ont prouvé que la structure du centre V_1 est plutôt conforme au modèle de F. Seitz et est en tout cas incompatible avec celui de J. H. O. Varley (voir III, C).

3) *Modèles proposés par l'auteur*. — Devant cette difficulté, l'auteur a proposé une modification du modèle de Varley [30]. Le rayonnement incident produit une ionisation multiple, par effet Auger par exemple, conformément au schéma proposé par Varley. L'ion halogène est éjecté dans le réseau et se déplace par suite de son excès de charge. Il expulse un certain nombre de cations en position interstitielle. Certains d'entre eux peuvent prendre la place de ces cations, d'autres au contraire restent en position interstitielle. Les électrons libérés lors du processus d'ionisation, neutralisent très rapidement l'halogène interstitiel qui reste à l'état neutre ou chargé positivement une fois. Suivant J. H. O. Varley la bande H est attribuée à l'atome d'halogène chargé positivement, mais à l'atome neutre interstitiel correspondrait la bande V_4. Cette bande apparaît concurremment à H. La bande V_2, identique à celle proposée par Varley, doit également apparaître à cette température. Son existence expérimentale est douteuse.

Lors d'un réchauffement ultérieur, le trou lié au centre H est très facilement attiré par une lacune d'ion positif, restaurant ainsi l'équilibre de charge et donnant naissance au centre V_1 tel qu'il est proposé par Seitz. Cette opération s'accompagne de la croissance du nombre de centre V_4, ainsi que d'une diminution des centres F À s'il y a neutralisation du trou du centre H par un électron de centre F. Mais concurremment l'anion neutre ou chargé positivement peut tomber dans une lacune d'ion positif ou d'ion négatif. Dans le premier cas elle donne naissance aux bandes V_3 et V_2, dans le deuxième elle restitue le réseau avec un ou plusieurs trous positifs libérés qui peuvent se fixer sur des lacunes d'ions positifs donnant à nouveau un centre V_1 avec disparition de centre V_4 : Un phénomène analogue se produit si l'halogène interstitiel tombe dans un centre F. On peut même admettre que l'ion halogène interstitiel chargé puisse éjecter un cation positif en position interstitielle et prenne sa place, créant un centre V_2 avec disparition du centre H.

Entre ces divers phénomènes peut s'établir une sorte d'équilibre qui explique la croissance relativement faible de la bande V_4 par rapport à la bande V_1, et le fait que la bande V_4 ou V_2 croît plus ou moins suivant le corps considéré (KCl. KBr). Il ne faut pas perdre de vue que la croissance relative des courbes d'absorption est actuellement sans grande signification, car on ne connaît pas les forces d'oscillation de ces centres.

Lors d'un réchauffement ultérieur, l'agitation thermique facilite la diffusion des atomes interstitiels et des processus analogues à ceux proposés par Varley rendent compte des comportements des centres colorés, tels qu'ils sont résumés sur le tableau IX.

Dans ce schéma, il a été négligé la bande d'absorption d'un ion métal en position interstitielle que Varley lie à la bande V_4. On peut admettre que cette bande se trouve dans la bande fondamentale du cristal, car l'ion métallique interstitiel mis à part la déformation du réseau, ne crée pas de caractère moléculaire supplémentaire comme c'est le cas pour l'halogène.

Le modèle propose lève une des difficultés du modèle de Varley mais ne résout pas entièrement les problèmes. En particulier, il n'explique pas non plus pourquoi un anion positif ne prend pas systématiquement la place du cation qu'il éjecte. Cette difficulté est même un peu plus grande que dans le modèle de Varley, car celui-ci n'a pas besoin de lacune positive pour la création des centres V_1, tandis qu'elle est nécessaire pour ce modèle. Le reste de l'explication est analogue à celle de Varley-Seitz (*fig*. 19).

FIG. 19. — Modèle de centres V proposés par l'auteur (voir légende, figure 18).

Les rayons ioniques apportent une confirmation à la possibilité de formation de centres tels que V_2 et V_3 (voir tableau X), on est surpris en effet par la similitude des rayons d'halogènes neutres, et des cations métalliques positifs. *A priori*, la formation de centres V_3 devrait être plus difficile dans le cas de NaBr que dans celui de KBr.

Signalons également un certain nombre d'expériences, Hacskaylo et Otterson [31], de mesure du pH de l'eau après dissolution de cristaux irradiés, et plus récemment les mesures de volume d'hydrogène libéré par la réaction

$$e^- + H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2O + OH^-$$

TABLEAU X

RAYONS IONIQUE ET ATOMIQUE D'ÉLÉMENTS FORMANT DES HALOGÉNURES ALCALINS

ATOME OU ION	Cl^0	Cl^-	Br^0	Br^-	I^0	I^-	Na^0	Na^+	K^0	K^+
Rayon en Angstrom	1,05	1,81	1,19	1,95	1,36	2,1	1,86	0,95	2,23	1,33

ainsi que la mise en évidence de la polymérisation d'une solution d'acronitryle par Burns et Williams [32].

Avec une certaine réserve, due au fait que la dissolution dans l'eau s'accompagne de modifications radicales du corps étudié, notons que ces expérimentateurs sont unanimes à admettre que les cristaux irradiés contiennent des atomes *neutres* libres.

III. Quelques propriétés des centres colorés.

Dans ce qui précède nous avons envisagé les moyens d'obtention des centres colorés, ainsi que les expériences de guérison, et nous avons exposé les divers modèles proposés pour rendre compte de ces expériences. Les centres de couleurs possèdent cependant un certain nombre de propriétés dont certaines pour raient permettre de trancher entre ces modèles.

A) **Dichroisme des bandes *M* et *F*.** — Ueta [33] a étudié KCl noirci aux rayons X. La bande *M* y est proéminente. On blanchit le cristal avec une lumière polarisée, de direction de propagation parallèle à [100] et polarisée selon [011] ou [0$\bar{1}$1]. On constate que la décroissance de l'absorption d'une lumière polarisée par le cristal blanchi est plus grande si la direction de polarisation de cette lumière est la même que celle de la polarisation du rayonnement de blanchiment. Ceci est en accord avec la symétrie de la classe C_{2v} qui est celle du centre *M*. Dans le cas du centre *F* on n'observerait pas cet effet.

S. Nikitine [34] a cependant observé un faible dichroïsme de la bande *F*.

Vandorn et Haven [35] ont publié une expérience curieuse. Ils ont observé également le dichroïsme de la bande *M* de KCl, mais également un fort dichroïsme d'une bande qui se trouve aux mêmes longueurs d'onde que la bande *F*. C'est la seule expérience qui soit en opposition avec le modèle de De Boer, aussi les auteurs pensent pouvoir conclure que l'absorption dans la bande *F* qu'ils ont observée n'est pas due aux centres *F* mais à des centres qui seraient identiques au centres *M* (*fig.* 20).

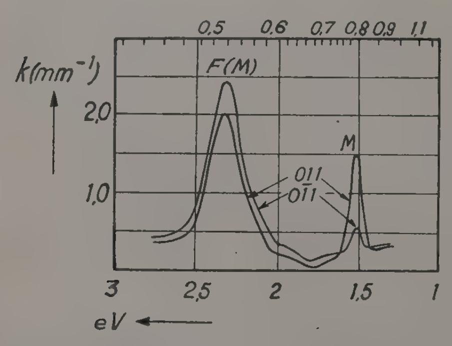


Fig. 20. — Dichroïsme dans les bandes *F* et *M* (d'après Van Doorn et Haven).

B) **Résonance magnétique des centres *F*.** — La découverte de la résonance magnétique des centres *F* est due à Hutchinson et al. [36]. Ils ont montré que les centres *F* possèdent des raies d'absorption qui peuvent être associées aux électrons non appariés des centres *F*.

Jensen [37] avait montré que le centre *F* possède un paramagnétisme statique, dès avant la guerre. La plupart des travaux d'interprétation sur les expériences de résonance électronique des centres *F* est due à Kip, Kittel et al. [38]. Deux propriétés essentielles des pics de résonance donnent des renseignements importants sur la structure des centres *F*.

α) Valeur de *g*. — Le facteur *g* qui détermine la séparation des niveaux énergétiques par unité de champ magnétique, devrait être de 2,0023 pour un électron libre. En fait, on mesure dans le cas du centre *F* 1,995 ± 0,001 soit une différence de Δg de — 0,007. D'après Kahn et Kittel cette déviation provient du couplage d'électron avec une composante appréciable du moment orbital. Cette explication serait impossible si le centre *F*, dans l'état le plus bas, avait uniquement une configuration *s*.

Kahn et Kittel ont cherché à calculer cette variation de g

Deux cas ont été envisagés.

1) On suppose que l'état normal de *F* est descriptible par un mélange de fonctions de type *s* et *g* (symétrie cubique) centrées au milieu de la lacune d'ion négatif, et gouverné par un champ électrostatique qui dévie de la forme sphérique.

2) On suppose que la fonction d'onde est une combinaison linéaire de fonctions atomiques de métal alcalin centrées sur les six ions alcalins voisins. Dans ce cas, les fonctions atomiques sont prises sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales *s* et *p* ce qui permet de tenir compte de la polarisation due à la lacune.

On a pris le terme de couplage spin-orbite sous la forme

$$\lambda.\mathbf{L}.\mathbf{S} \begin{cases} \mathbf{L} \text{ moment orbital} \\ \mathbf{S} \text{ spin} \\ \lambda \text{ constante de couplage} \end{cases}$$

λ a été calculée dans le premier cas en supposant que la fonction de type *g* est concentrée sur un cercle passant par quatre des ions positifs entourant la lacune, l'électron se déplaçant dans un champ coulombien moyen de forme e^2/r. Ceci donne pour les fonctions de type *g* une constante de couplage trop faible (0,1 cm^{-1}). La valeur réelle dans KCl est de 0,8 cm^{-1}. Dans le deuxième cas, on a choisi la constante de couplage en employant les multiplets de l'atome alcalin. Ceci conduit à une valeur de 38 cm^{-1} dans le cas du potassium.

On n'obtient de bonne valeur de Δg dans le premier cas que si l'on suppose que l'état fondamental ne contient que des fonctions de type *g*. Dans le deuxième cas on obtient la bonne valeur de Δg si on prend des mélanges égaux de fonctions *s* et *p*.

Dexter et Krumhansl [39] ont également essayé une fonction de la forme

$$\psi = f(r)\, u_0(r) \qquad (1)$$

où $u_0(r)$ est une fonction de Bloch associée à la bande de conduction.

Krumhansl a supposé que ψ était solution d'une équation de Schrödinger avec puits de potentiel dans la lacune. A l'extérieur du puits il lui supposait la

forme (1) où $f(r)$ est solution d'une équation de Schrödinger avec le potentiel : $-e^2/k_0 r$. Près du noyau ψ doit avoir une amplitude comparable à celle de l'atome neutre. Krumbansl a imposé à cette amplitude d'avoir le même rapport avec $f(r)$ au bord du puits de potentiel que celui qui existe entre la valeur de l'atome libre et l'amplitude de la fonction d'onde à son maximum (3,5 a_0). On trouve de cette manière une valeur de :

$$\psi^2 = 0,666 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$$

aux ions positifs en opposition à $5,09.10^{-24}$ cm^{-3} dans le cas de l'atome libre. Cette valeur conduit à 280 œrsteds comme largeur à mi-hauteur, l'expérience donnant 162 œrsteds.

Près du noyau, comme il y a six voisins, l'amplitude totale de ψ^2 est : $4,0 \times 10^{-24}$ cm^{-3}.

Si on décroît cette valeur dans le rapport 162/280 on obtient $2,3.10^{-24}$ cm^{-3}, qui est environ la moitié de la valeur pour l'atome libre.

β) Largeur de la bande de résonance. — La bande observée est beaucoup plus large que celle qui est attendue d'interactions spin-spin entre divers centres. 56 oersteds dans KCl pour 10^{11} centres au lieu de 0,1 oersted calculé. La forme de plus est gaussienne ; on attendait une courbe de Lorentz. Kip-Kittel et al. en ont conclu que l'électron passe une grande partie de son temps sur les six ions positifs voisins. Comme les atomes de potassium ^{34}K et ^{33}K ont un spin 3/2 il y a 4 orientations possibles soit $4^6 = 4\,096$ arrangements possibles des spins des six ions calculés.

Avec la supposition de Kip-Kittel (fontions d'ondes *s* et *p*) sommés sur les six ions voisins) décrite ci-dessus, on explique bien la forme et la largeur de la bande de résonance. Il faut que la combinason atomique utilisée soit environ 60 % *s*. On a pu confirmer par l'étude des spécimens enrichis en ^{41}K que l'interaction hyperfine est à l'origine de la largeur.

On peut conclure que l'électron du centre *F* fait partie des ions du réseau et n'est pas confiné à la lacune.

A la lumière de ces expériences, nous pouvons envisager de comparer au modèle de De Boer les autres modèles proposés pour le centre *F*. On a proposé souvent un atome alcalin en position interstitielle (cf. centre V_4 de Varley), et rien ne permet de trancher définitivement entre ce modèle et celui de De Boer. La seule possibilité serait d'envisager la parité de la fonction d'onde. Dans le cas de l'interstitiel elle serait plutôt de type *s* et *f* que de type *s* et *g*. Malgré l'absence de preuve formelle on rejette en général le modèle interstitiel pour garder celui de De Boer (²).

C) **Résonance magnétique des centres *V*.** — Une expérience concluante a été menée par Kanzig [40]. Dans un cristal débarrassé des centres autres que V_1 on étudie la structure hyperfine. Elle est tout à fait différente de celle des centres *F* et peut être résolue. Les mesures ont été faites avec le champ magnétique parallèle aux trois directions [100], [111], [110]. On obtient sept groupes a peu près également espacés, dont l'intensité intégrée est dans le rapport 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1 :

Il y a deux familles pour *H* //[100] et *H* //[111].

Il y a trois familles pour *H* //[110].

Le facteur *g* des lignes centrales est supérieur à celui de l'électron libre sauf pour le champ parallèle à [110]. Cette expérience montre que l'on peut considérer le centre V_1 comme formé selon le modèle de Seitz. Le trou passe son temps près de deux ions chlores seulement. Le centre V_1 est donc un ion Cl_2^- avec éventuellement une lacune d'ion positif. L'écart des raies est analogue à celui que l'on peut calculer avec une fonction *p* d'halogène de Steinberg (fonction en $1/r^3$). La molécule Cl_2^- est orientée sur [110] axialement. La distribution sur les six directions [110] est statistique. On peut calculer également le mélange *s* et *p* de fonctions pour l'halogène : 30 % *s*, 70 % *p*.

Au centre on calcule :

$$|\psi_{(0)}|^2 = 1,9\ 10^{-24} \text{ cm}^{-3}.$$

Cette expérience permet de rejeter le modèle de Varley pour les centres V_1. Kanzig semble avoir également étudié d'autres centres que les centres V_1, mais ces résultats n'ont pas été publiés.

D) **Luminescence de la bande *F*.** — Cette question a été très étudiée. Ghormley et Lévy [41], ont irradié dans la bande *F* à 25 °C et — 196 °C des cristaux colorés par addition électrolytique. Le spectre d'émission a été examiné entre 2 300 Å et 10 000 Å. On découvre une bande dont le pic est au voisinage des 10 000 Å. Mais on ne peut affirmer qu'elle correspond à la bande de luminescence des centres *F*. Si on étudie également la courbe d'émission lumineuse obtenue, lors du blanchiment thermique de centres *F'*, on s'attend à une phosphorescence vers 10 000 Å. L'observation montre que la luminescence caractéristique n'a pas lieu pour ces longueurs d'onde. La courbe lumineuse obtenue possède 5 pics l'un des plus importants ayant lieu entre — 100 °C et — 50 °C et serait dû à la décomposition des centres *F'*, avec régénération des centres *F*. L'origine des autres pics est inconnue.

Klick (cité par Seitz [1]) a étudié systématiquement la luminescence des centres *F* (entre 5 200 Å et 20 000 Å pour FLi et entre 6 500 Å et 20 000 Å pour KCl) sans pouvoir la mettre en évidence.

S. I. Pekar [42] et Trlifaj [43] ont examiné théoriquement la possibilité de la luminescence *F* à basse température et concluent à son existence.

Mais Dexter et al. [44] ont établi un critère prouvant que la luminescence *F* est très faible ou même impossible. Le raisonnement de Dexter repose sur la forme des diagrammes de configuration. Il y a blocage non radioactif des états excités des centres d'impuretés, et retour à l'état électronique fondamental du centre immédiatement après excitation et avant que l'équilibre thermique ne soit atteint, si le diagramme de configuration à une forme spéciale. Considérons l'excitation de l'état fondamental (*fig.* 21), de O elle amène en B. Si les deux courbes du diagramme se coupent en C et si B est au-dessus de C, il y a possibilité directe de retour au fondamental sans passer par la transition radiative AA'. On peut d'ailleurs déduire d'une manière générale que s'il y a luminescence, la longueur

(²) Simpson a calculé l'énergie d'ionisation optique de ce centre hypothétique, elle serait de 1,52 eV (1).

d'onde des radiations émises est inférieures à 2 λ_0, où λ_0 est la longueur d'onde de la lumière absorbée. Ce critère est en accord avec les diagrammes de configuration connus.

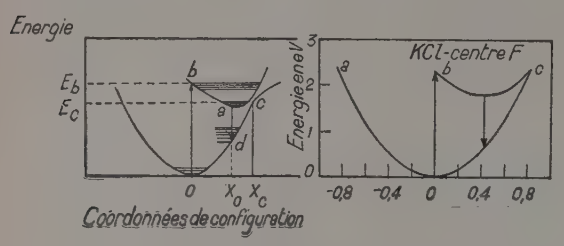


Fig. 21.

A gauche : diagramme de configuration permettant des transitions non radiatives.

A droite : diagramme de configuration d'un centre F dans KCl (d'après Dexter, Klick et Russel).

Dans le cas des centres F, les diagrammes de configuration ont été déterminés expérimentalement par Russel et al. [45] par analyse de la variation de largeur de la bande d'absorption en fonction de la température (incidemment Russel a montré que l'élargissement n'est pas dû aux ondes optiques longitudinales. Ce ne sont pas des interactions à long rayon d'action qui l'expliquent, mais des interactions ne faisant intervenir que les plus proches voisins). Le point B, pour les centres F se trouve presque au niveau de C ce qui explique l'absence de luminescence (*fig.* 21).

E) **Photoconductivité et effet Hall.** — Dans le cas des cristaux colorés par addition on a pu déterminer en fonction de la température quatre régions distinctes pour le comportement photoélectrique de cristaux irradiés dans la bande F.

a) Entre T_α ($\sim$ 1 °K) et $T_\beta \sim 200$ °K (dépendant du spécimen) le photo-courant varie lentement avec la température et viendrait des électrons éjectés des agrégats colloïdaux de centres F. Si les centres F' sont présents ce phénomène peut être masqué. Il n'y a pas d'étude de la photoconductivité en fonction de la longueur d'onde, si bien que les résultats restent incomplets. Si les suppositions ci-dessus sont exactes le rendement quantique est très inférieur à l'unité.

b) Le domaine colloïdal se termine brutalement avec croissance de la courbe de photoconductivité de T_β à T_γ. En T_γ se produit un phénomène intrinsèque des centres F. D'après Seitz, l'absorption associée avec la partie principale des centres F élève l'électron à un niveau discret (lié) d'où il ne peut s'échapper que si la température est suffisante pour donner une ionisation thermique. On peut estimer un temps de vie inférieur à 10^{-8} sec. pour ce processus.

c) La courbe de photoconductivité décroît lentement quand la température croît entre T_γ et T_δ. (Température dépendant du cristal et de la durée des observations.) Les électrons libérés par les centres F donnent des centres F'.

d) Au-dessus de T_δ $F' \rightarrow F + e^-$ et il y a croissance de la courbe durant le temps d'observation.

Les mesures de ces photocourants sont dues en particulier à Von Gericke [46], qui a pu attribuer au temps de vie associé des centres F', une formule du type :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right)$$

où l'énergie de liaison ε est de 0,42 eV à 20 % près et $\tau_0 = 10^{-11}$ sec à un facteur 100 près.

On a pu attribuer (cf. Scott [47]) à la transformation $F \rightarrow F'$ un rendement quantique de 2 ce qui est normal si le modèle de Seitz est correct.

Cependant F. E. Geiger, Jr [48] a étudié systématiquement la transformation F, F', il a constaté que le rendement quantique varie de deux manières : *a*) Il est différent pour des échantillons tirés d'un même cristal. *b*) Il décroît après chaque cycle de blanchiment, et au bout d'un certain nombre d'opérations le cristal cesse d'être influencé par une irradiation dans la bande F (à 170 °K).

Herman et Wallis [49] ont déterminé une loi de variation de la concentration de centre F lors du blanchiment optique. Les électrons libérés sont supposés être capturés soit par des trous soit par des lacunes, et on admet que les sections efficaces de ces deux phénomènes sont égales. La loi de variation de la concentration prend la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = - bIn^2.$$

I est l'intensité locale lumineuse donnée par la loi de Lambert, b une constante, n est la concentration. Cette expression est correcte pour de faibles irradiations ; si elles sont plus importantes, les centres M et R apparaissent et la loi cesse d'être valable. Redfield [50] a mis au point une technique pour mesurer le coefficient Hall dans NaCl à basse température. La mobilité mesurée à 82° $\pm$ 2 °K est de 260 $\pm$ 30 cm²/volt/sec et à 200 °K 40 $\pm$ 20. D'après Low et Pines [51] la mobilité a la forme

$$\mu_e = \frac{1}{2\alpha\omega} \times \frac{e}{m} \times \left(\frac{m}{m^*}\right)^2 f(\alpha) \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)$$

α est le paramètre de couplage

$$\alpha = \frac{e^2}{2mc}\left(\frac{2mc^2}{\hbar\omega}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{1}{k_0} - \frac{1}{ks}\right)$$

k_0 et k_s constantes diélectriques à haute fréquence et statique. $f(\alpha)$ est une fonction lentement variable de α. On peut attribuer à m^* la valeur $m(1 + \alpha/6)$. Si on prend pour m la masse électronique, la forme de Low et Pines conduit à 90 cm²/volt sec. à 80 °K. A la température ambiante J. R. MacDonald et J. R. Robinson [52] ont mesuré une mobilité de 12,5 cm²/volt/sec. Dans le cas de la bande M, les photocourants ont été étudiés par Barth [53].

Le produit $\eta\omega/E$ (η rendement quantique. ω/E distance dont l'électron se déplace dans un champ unité) est 10,5 fois plus grand pour les centres F que pour les centres M. On en conclut que le rendement quantique des centres M est de l'ordre de 0,10, quand le cristal absorbe la lumière dans la bande F, le rendement quantique des centres F étant supposé de l'ordre de l'unité à la température ambiante.

On ne connaît pas le rendement quantique pour l'absorption directe dans la bande M. D'après Pick

(cité par Seitz [1]), il serait inférieur ou égal à 0,1. Le cas des centres V a été étudié par Teegarden et Maurer [54] à 185 °K. Le rendement quantique des centres V_1 serait de l'ordre de 0,005, ce qui paraît très faible devant la valeur de l'énergie d'activation trouvée par Dutton et Maurer pour le blanchiment thermique. Notons que le photo-courant semble insensible au degré de blanchiment thermique des centres V_1. Teegarden et Maurer pensent pouvoir en conclure que les autres centres V donnent plus facilement des trous que V_1.

Yamaka et Sawamoto [55] ont entrepris une étude systématique de l'effet Hall des centres V dans KI. La courte note citée en référence donne peu de détails sur les résultats qui seront publiés ultérieurement.

F) **Influence des déformations etc... sur la formation des centres colorés.** — En général les déformations plastiques facilitent la formation des centres de couleur. Il en est de même pour une irradiation préalable des cristaux. Toutes ont une influence sur leur stabilité. Citons en particulier les observations de Ueta et Kanzig [56]. Si un cristal est déformé plastiquement, il y a formation d'amas de défaut, et l'irradiation lumineuse dans la bande F conduit à un blanchiment beaucoup plus rapide. Pour une déformation plastique de 10 % on peut estimer à $10^{17}/\text{cm}^3$ le nombre de trappes à électrons formé. Leur nature dépend du temps écoulé après l'écrouissage. Une irradiation de KCl dans la bande F pendant la déformation conduit à la bande M. Si on effectue cette irradiation 48 heures après la déformation, il apparaît une très large bande aux alentours de 800 mμ. On peut arriver à blanchir faiblement des centres F par simple déformation plastique. Il y a saturation des phénomènes pour 10 % de déformation plastique, ce qui est dû à la chaleur locale fournie par les dislocations.

IV. Quelques études théoriques des centres colorés.

La majorité des considérations et calculs théoriques ont porté sur les centres F et nous n'examinerons ici que ces derniers. Nous avons cité précédemment (III, B, α) les calculs faits par Kip, Kittel et al. et par Dexter et Krumhansl, nous allons examiner ici un certain nombre d'autres essais d'étude théorique des centres F. Une des méthodes pour déterminer une fonction d'onde de l'électron dans le centre F consiste à utiliser un potentiel effectif centré au milieu de la lacune pour calculer un type moléculaire d'orbite. Ce processus est simple si le potentiel central est symétrique car l'équation de Schrödinger est séparable.

Ce calcul a été fait par Tibbs [57]. Le potentiel électronique est supposé coulombien en $-e^2/k_0 r$, le rayon limite est calculé en égalisant le potentiel de Coulomb au potentiel estimé au centre de la lacune, soit environ — 3,0 eV pour $1s$ et — 0,6 eV pour $2p$. Ces valeurs sont données par les transitions optiques à partir de $1s$. On calcule une énergie d'excitation de 2,4 eV, associée à une énergie de 2,7 eV au centre de la bande F.

Simpson [58] a amélioré le calcul de Tibbs, en supposant un potentiel coulombien à longue distance et un puits de potentiel de rayon 5,0 a_0. La majorité de l'électron $1s$ se trouve dans le puits ainsi que la moitié du $2p$. La distribution radiale moyenne peut ne pas être trop erronée, mais il doit y avoir de grandes déviations à l'intérieur du puits de rayon 5 a_0, si l'état fondamental est un mélange égal de fonctions s et g.

Simpson a également estimé l'énergie thermique d'ionisation de l'électron $2p$. La valeur trouvée pour l'ionisation optique, est de 1,0 eV, et serait due principalement à l'ajustement de polarisation de l'état ionisé. Simpson pense que l'énergie ainsi récupérée serait de 0,55 eV et l'énergie d'ionisation thermique ainsi de 0,45 eV. D'après Seitz cette valeur serait trop forte d'un facteur 5.

Krumhansl et Schwartz [59] ont critiqué les calculs de Tibbs et Simpson. D'après ces auteurs, un changement de la profondeur du puits employé par Simpson permettrait d'augmenter la distance entre les états $1s$ et $2p$. Le raisonnement proposé est le suivant. On enlève un ion du réseau : le potentiel de Madelung est : $\alpha e/d$, mais le potentiel réel est inférieur à cause de la polarisation. Dans le cas du centre F on suppose que la distance des ions est constante car le centre F est neutre. Si l'électron est très loin, la charge positive de la lacune crée une polarisation électronique. Tibbs et Simpson représentent la lacune par une cavité chargée positivement dans un milieu diélectrique continu, et ajoute le potentiel ainsi créé : $-e(1-1/k_0)/R$ au terme de Madelung, ce qui revient à supposer que la polarisation électronique ne suit pas l'électron. La fréquence naturelle de l'électron étant moindre que celle des électrons du matériau global, la polarisation doit varier quand l'électron se déplace. Si cette variation est adiabatique, il ne faut ajouter que la moitié du

TABLEAU XI

VALEUR DES ÉNERGIES DES ÉTATS DES CENTRES F

		Énergie en eV			Rayon moyen (a_0)
		Tibbs	Simpson	Krumhansl-Schwartz	Simpson
NaCl	$1s$	— 3,0	— 3,2	— 3,85	3,0
	$2p$	— 0,6	— 1,0	— 1,23	5,6
	$2p$ — $1s$	2,4	2,2	2,62	
	observé (absorption F)			2,7	
KCl	$1s$			— 3,18	
	$2p$			— 0,82	
	$2p$ — $1s$			2,36	
	observé (absorption F)			2,3	

terme de Tibbs-Simpson au potentiel de Madelung. Ceci influencera plus fortement l'état 1*s* très localisé que l'état 2*p* (tableau XI). Quels que soient les avantages, il n'y a pas d'amélioration de la fonction d'onde de l'état fondamental, et on n'explique pas correctement le comportement des centres *F* dans les expériences de résonance magnétique. Cette méthode revient à introduire une plus grande fraction de charge électronique dans la cavité où le champ peut être raisonnablement supposé de symétrie sphérique et variant lentement.

Inui et Uemura [60] ont essayé de déterminer les fonctions d'ondes et les énergies des centres *F* à partir de deux hypothèses différentes. *a*) En utilisant une approximation à centre de symétrie du type Tibbs-Simpson. *b*) En utilisant une combinaison d'orbitales atomiques de l'atome de métal alcalin.

Dans l'approximation centrale symétrique, on suppose que le champ de la lacune est représentable par : 1) le champ d'une charge ponctuelle ; 2) le champ d'une sphère uniformément chargée plongée dans un milieu électrique. Cette dernière hypothèse est analogue à celle de Simpson. Cependant, il y a une différence dans la nature de la fonction d'onde employée, dans le principe variationnel et le rayon auquel s'arrête le potentiel purement coulombien, qui est pris égal à la plus courte distance interatomique soit 5,32 a_0 dans NaCl au lieu de 5,0 a_0 choisi par Simpson. L'approximation *b*) fut traitée en deux étapes et restreinte par commodité aux halogénures de lithium. Dans les deux cas, les fonctions d'ondes atomiques furent choisies comme approximations de Hartree des fonctions 2*s* pour Li. Le potentiel de Hartree lui-même fut approximé analytiquement.

On a envisagé les six premiers voisins, et considéré que la fonction d'onde était une combinaison linéaire des six fonctions atomiques de ces ions. L'hamiltonien choisi était formé de l'énergie cinétique électronique et d'une somme de potentiels venus des ions. Les deux étapes représentent différentes manières d'introduire les potentiels des ions plus éloignés que les premiers voisins. Les deux plus basses racines de l'équation séculaire (sixième degré), évaluées par un procédé analogue à celui de Heitler et London, furent associées aux états fondamental et de première excitation. Voir tableau XII.

TABLEAU XII

ÉNERGIE DES BANDES *F*,
DANS LES APPROXIMATIONS INUI ET VEMURA
(En unités atomiques : 1 unité atomique = 27,1 eV)

Approximation :
I) Lacune traitée comme une charge ponctuelle dans un milieu continu.
II) Lacune traitée comme une sphère uniformément chargée dans un milieu continu.
III) Deuxième type d'approximation : plus proches voisins.
IV) Deuxième type d'approximation : Y compris les voisins plus lointains.

	LiF	LiCl	LiBr	LiI
I	0,122	0,067	0,063	0,053
II	0,091	0,076	0,073	0,065
III	0,217	0,170	0,155	0,135
IV	0,157	0,127	0,116	0,105
Expérimental	0,180	0,115	0,101	0,086

V. Conclusions.

L'article qui précède ne saurait être complet ni exhaustif. De nombreuses questions ont été passées sous silence. En particulier l'importante étude de l'effet photoélectrique de surface faite par Apker et Taft [61] examinée par Seitz [1].

Nous avons également laissé de côté la question des centres colorés créés par addition d'atomes étrangers (centres *U*). Le lecteur se reportera à l'article de Seitz où cette question est examinée.

Nous avons voulu seulement montrer la quantité d'observations touchant à ce domaine, et également le fait que beaucoup d'entre elles restent incomplètes ou contradictoires.

L'auteur tient à remercier particulièrement MM. A. Herpin et J. Friedel ainsi que le Pr R. Smoluchowski pour les nombreuses et profitables discussions critiques et suggestions.

Manuscrit reçu le 26 janvier 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] SEITZ (F.), *Rev. Mod. Physics*, 1954, **26**, 1, 7 ; 1946, **18**, 384.
[2] KLEINSCHROD (F. G.), *Ann. Physik*, 1936, **27**. 97.
[3] MARKHAM DUERIG, Cité par F. SEITZ ; GEIGER (J. E., Jr.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 2, 560-561.
[4] SEITZ, *Op. cit.* renvoie également à SHAMOVSKY, RYBAKOVA et GOSTEVA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 1953, **91**, 67.
[5] ESTERMAN, LEIVO et STERN, *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 627. WITT (H.), *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, 1952, **7**.
[6[SEITZ, Modern Theory of solids, McGraw-Hill, ed, p. 664, eq. (8).
[7] IVEY (H. F.), *Phys. Rev.*, 1947, **72**, 341.
[8] OTTMER (R.), *Z. Physik*, 1928, **46**, 798. PETROFF (S.), *Z. Physik*, 1950, **127**, 443. BURSTEIN (E.) et OBERLY (J. J.), *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 1254. BURSTEIN (E.) et OBERLY (J. J.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 903.
[9] SIEDENTOPF (H.), *Physik Z.*, 1905, **6**, 885. GYULAY (Z.). *Z. Physik*, 1925, **35**, 411 ; 1926, **37**, 889.
[10] MOLLWO (E.), *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, 1932, 254.
[11] SAVOSTIANOVA, *Z. Physik*, 1930, **64**, 262.
[12] SCOTT et al., *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 341.
[13] MOTT et GURNEY, Electronic Processes in Ionic Crystals, p. 141 ff.
[14] RÖGENER, *Ann. Physik*, 1937, **29**, 386.
[15] AMELINCK (S.), DERWORST (W. V.), GEVERS (R.) et DEKEYSER (W.), *Phil. Mag.*, 1955, **46**, 375-450-454.
[16] DELBECQ, PRINGSHEIM et YUSTER, *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 574 ; 1952, **20**, 746.
[17] BUCKEL et HILSCH, *Z. Physik*, 1952, **131**, 420.

[18] DELBECQ, *J. Chem. Phys.*, 1954 **22**.5.921
[19] MOLLWO, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **1935**, 215 ; *Ann. Physik*, 1937, **29**, 394.
[20] CASLER, PRINGSHEIM et YUSTER, *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 887 ; 1564.
[21] DORENDORF (H.), *Z. Physik*, 1951, **129**, 317. DORENDORF (H.) et PICK (H.), *Z. Physik*, 1950, **128**, 166.
[22] ALEXANDER et SCHNEIDER, *Nature*, 1949, **164**, 653.
[23] DUTTON et MAURER, *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 126.
[24] MARTIESSEN, *Z. Physik*, 1952, **131**, 488 ; *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **1952**, 11. MARTIESSEN et POHL, *Z. Physik*, 1952, **133**, 153.
[25] DUERIG et MARKHAM, *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 1043. MARKHAM, *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 500. MARKHAM, *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, 26. PLATT et MARKHAM, *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 597. MARKHAM, PLATT et MADOR, *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1277.
[26] VARLEY (J. H. O.), *J. Nucl. Eng.*, 1954, I, 2, 130.
[27] SMAKULA (A.), *Z. Physik*, 1930, **63**, 769.
[28] APKER (L.) et TAFT (E.), *Phys. Rev.*, 1950, **79**, 964 ; *Phys. Rev.*, 1950, **81**, 698 ; *Phys. Rev.*, 1951, **82**, 814.
[29] DEXTER et HELLER, *Phys. Rev.*, 1951, **84**, 377.
[30] SAINT-JAMES (D.), *J. Physique Rad.*, Lettre à l'éditeur, 1956, **17**, 907.
[31] HACSKAYLO et GROETZINGER, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 790. HACSKAYLO et OTTERSON, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 552. HACSKAYLO, OTTERSON et SCHWED, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1435.
[32] BURNS (W. G.) et WILLIAMS (T. F.), *Nature*, 1955, **175**, 4467, 1043-1044.
[33] UETA (J.), *Phys. Soc.*, Japan, 1952, **7**, 107.
[34] NIKITINE (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1941, **213**, 32 ; 1943, **216**, 730-758 ; *J. Physique Rad.*, 1942, **3**, 203.
[35] VANDORN (C. Z.) et HAVEN (Y.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 2753.
[36] HUTCHINSON (C. A.), *Phys. Rev.*, 1949, **75**, 1769. HUTCHINSON (G. A.) et NOBLE (G. A.), *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 1125.
[37] JENSEN (P.), *Ann. Physik*, 1939, **34**, 161.
[38] KAHN (A. H.) et KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 315. KIP, KITTEL, LÉVY et PORTIS, *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1066. KITTEL (C.) et ABRAHAMS (E.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 238. PORTTS (A. M.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 1071.
[39] DEXTER (D. L.), *Phys. Rev.*, 1954, **93**, 244. KRUMHANSL (J. A.), *Phys. Rev.*, 1953, **93**, 245.
[40] KÄNZIG (W.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 6, 1890-1891.
[41] GHORMLEY et LÉVY, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 548.
[42] PEKAR (S. I.), *Zh. Eksper. teor. Fiz.*, 1955, **5**, 2.133.159.
[43] TRLIFAJ (M.), *Czech. J. Phys.*, 1955, **5**, 2, 133-159. Cité par *Sc. Abst. G. B.*, 1955, **58**, 694 A, 1078.
[44] DEXTER (D. L.), KLICK (C. C.) et RUSSEL (C. A.), *Phys. Rev.*, 1955, **100**, 2, 603-605.
[45] RUSSEL (C. A.), *Diss. Abst.*, 1955, **15**, 10, 1875. RUSSEL (C. A.), *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1955, **30**, 4, 10.
[46] VON GERICKE, *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen*, **1950**, 1.
[47] SCOTT (A. B.), *Nuovo Cimento*, 1955, **2**, suppl. I, série 10, 104 à 111.
[48] GEIGER (F. E., Jr.), *Phys. Rev.*, 1955, **49**, 4, 1075-1078.
[49] HERMAN (R.) et WALLIS (R. F.), *Phys. Rev.*, 1955, **99**, 2, 435-442.
[50] REDFIELD, *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 244, 753.
[51] LOW (F. E.) et PINES (D.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 193.
[52] MACDONALD (J. R.) et ROBINSON (J. E.), *Phys. Rev.*, 1952, **85**, 381. MACDONALD (J. R.) et ROBINSON (J. E.), *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 364. MACDONALD (J. R. et ROBINSON (J. E.), *Phys. Rev.*, 1953, **91**, 412. MACDONALD (J. R.) et ROBINSON (J. E.), *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 4.
[53] BARTH (C.), Cité par F. SEITZ [1].
[54] TEEGARDEN et MAURER, *Z. Physik*, 1954, **138**, 314, 284-289.
[56] UETA (J.) KANZIG (W.), *Phys. Rev.*, 1955, **97**, 6, 159-195.
[57] TIBBS (S. R.), *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1471.
[58] SIMPSON (J. H.), *Proc. Roy. Soc.*, London, 1949, A **197**, 269.
[59] KRUMHANSL (J. A.) et SCHWARTZ (N.), *Phys. Rev.*, 1953, **89**, 1154.
[60] INUI (T.) et UEMURA (Y.), *Prog. Theor. Phys.*, Japan, 1950, **5**, 252.
[61] APKER (L.) TAFT, (E.) *Phys. Rev.*, 1951, **83**, 479, et Imperfections in nearly perfect crystals, W. Sockley, éd., John Wiley and Sons Inc., New-York, 1952.

LETTRES A LA RÉDACTION

REMARQUES SUR UNE TRANSFORMATION POLYMORPHIQUE DES CRISTAUX DE CAMPHRE

Par Jean JAFFRAY,
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

Les cristaux de camphre droit, $C_{10}H_{16}O$, présentent à la pression ordinaire deux transformations polymorphiques, l'une vers — 30°, l'autre vers + 90°. La première a fait l'objet d'un nombre élevé de travaux ; elle fait passer le camphre, au chauffage, d'une structure rhomboédrique III à une autre structure rhomboédrique II ; la température où elle se produit a été trouvée comprise entre — 32° et — 40° par températures décroissantes et entre — 23° et — 32° par températures croissantes suivant la méthode utilisée (m. thermique, constante diélectrique, observations optiques). La chaleur latente de cette transformation a été évaluée à 1 915 calories par mole, supérieure à la chaleur de fusion (1 500 environ) ; la variation de volume est 58,5 cm³ par kilogramme [1].

La deuxième transformation polymorphique a été moins étudiée. Wallerant la trouve à 97° au refroidissement et Bridgman à 87°, la variété I de haute température étant cubique [1]. Nous pouvons apporter quelques compléments à la connaissance de cette transformation. L'analyse thermique différentielle l'a indiquée à 90 ± 2° C aux températures croissantes, pour différents échantillons dont la température de fusion était comprise entre 175 et 178°. Au refroidissement, la moyenne des températures trouvées est 88° C. De plus, la forme des courbes différentielles indique que la chaleur de transformation est au moins 50 fois plus faible que la chaleur de fusion.

La dilatométrie a été réalisée sur des fragments agglomérés par compression, noyés dans le mercure et contenus dans un dilatomètre à tige. La température de transformation a été trouvée égale à 91,5 ± 1°C au chauffage ; la transformation est brusque et non progressive ; elle s'accompagne d'une augmentation de volume de 0,760 cm³ par kilogramme ou 0,116 cm³ par mole. Ces valeurs sont franchement inférieures à celles données par Bridgman (1,87 et 0,284 cm³) ; les expériences sont d'ailleurs malaisément reproductibles et les résultats précédents ne doivent être considérés comme exacts qu'à ± 5 % près.

La formule de Clapeyron jointe à la valeur de la pente de la courbe de transformation déterminée par Bridgman permet de connaître approximativement la chaleur de transformation : on trouve 18 calories par mole c'est-à-dire 70 fois moins que la chaleur de fusion. Une autre conséquence est la suivante : si on applique au point triple où la variété I, la variété II et la vapeur sont en équilibre la formule classique de Kirchhoff et l'équation de Clapeyron, on peut calculer la variation de pente de la courbe de tension de vapeur du cristal quand on franchit le point triple ; on trouve 0,002 mm de mercure par degré. Il est donc impossible pratiquement de mettre en évidence la transformation polymorphique II ⟶ I par des mesures de tension de vapeur. C'est aussi la justification de l'emploi d'une formule empirique unique pour représenter la tension de vapeur du camphre entre 0 et 180°, sans tenir compte de l'existence de la transformation de 92° [2].

On considère généralement que le camphre est un composé globulaire. De tels composés sont caractérisés par l'ensemble des propriétés suivantes : le volume occupé dans l'espace par une molécule a, pour des raisons diverses, une forme sphérique ; les cristaux présentent une transformation polymorphique qui les amène à l'état cubique avant la fusion et la chaleur de transformation est notablement plus grande que la chaleur de fusion [3]. Or, dans le cas du camphre, le réseau ne semble cubique qu'au-dessus de 92° où la chaleur de transformation n'est qu'une petite fraction de la chaleur de fusion. La transformation de — 30° met bien en jeu une chaleur latente plus grande que la chaleur de fusion mais elle consiste dans le passage d'une structure rhomboédrique à une autre structure rhomboédrique. Si on veut continuer à classer le camphre parmi les composés globulaires, il semble donc qu'il faille élargir la définition de ces derniers.

Lettre reçue le 16 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] WALLERANT, *C. R. Acad. Sc.*, 1914, **158**, 597. BRIDGMAN, *Proc. Am. Ac. Arts Sci.*, 1916, **52**, 91. MORGAN, YAGER et WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2171. YOSHIMOTO, *Adv. Phys. Chem.*, 1928, **2**, 3. FRANDSEN, *Bur. Stands J. Res.*, 1931, **7**, 481.
[2] EGERTON et EDMONSON, *Int. Crit. Tab.*, vol. **3**, 208.
[3] TIMMERMANS, Les constantes physiques des composés organiques cristallisés, Masson, *passim.*

QUELQUES PROPRIÉTÉS DES LAMES MÉTALLIQUES MINCES
I - CONSIDÉRATIONS PRÉLIMINAIRES (1)

Par M. PERROT,
Laboratoire de Physique P. C. B.,
Faculté des Sciences d'Alger.

On a beaucoup travaillé et écrit depuis plus de cinquante ans sur les propriétés de la matière en lames minces, et il semblerait qu'un tel sujet puisse être considéré à l'heure actuelle comme épuisé ou en tous cas, qu'il ne soit pas susceptible de faire naître un regain d'intérêt. En réalité l'intérêt suscité par ce

sujet n'a pas cessé de croître. Il est en effet fort intéressant de connaître de quelle manière s'agglomèrent les particules matérielles sur un support lorsqu'on expose celui-ci à un jet atomique ou moléculaire ; on sait de plus qu'il est facile d'obtenir ainsi des lames d'épaisseur extrêmement faible et que les propriétés de la matière dans cet état (à l'état naissant, pourrait-on dire) peuvent différer notablement de celles qu'elle possède à l'état massif. Ces propriétés sont susceptibles de nous révéler non seulement la structure de ces premières assises matérielles, mais encore de nous permettre de connaître la forme des processus physiques spéciaux qui interviennent dans ces états de surface.

Il faut bien avouer pourtant que malgré les moyens d'investigation perfectionnés comme le microscope électronique, on ne connaît pas de façon certaine la structure des lames minces. On sait que les lames les plus minces sont lacunaires et que les lames les plus épaisses sont continues, mais pas forcément homogènes.

Par ailleurs, les propriétés d'une lame de nature et d'épaisseur déterminées dépendent d'un très grand nombre de paramètres. Pour nous limiter au cas des propriétés étudiées dans notre laboratoire : électriques, thermoélectriques ou optiques, je rappellerai que ces propriétés sont fortement influencées par certains facteurs qui dépendent, les uns des conditions de préparation — masse par cm², débit de la projection, pression des gaz, température et nature du support — les autres, des conditions imposées par l'expérience — le temps d'évolution de la lame sous le vide, les champs électriques ou magnétiques continus ou alternatifs.

Nous avons réalisé depuis quelques années des expériences systématiques dans lesquelles nous avons cherché à déterminer l'influence d'un certain nombre de ces paramètres sur les variations simultanées des résistances des lames métalliques minces et des amplitudes de la lumière réfléchie par ces lames sous l'incidence normale [1], [2], [3].

Nous avons montré que si l'on désire caractériser ces propriétés par des constantes physiques, il est indispensable de les mesurer sous le meilleur vide possible. Il en est en particulier ainsi en ce qui concerne la détermination des constantes optiques ν et χ représentant l'indice de réfraction et l'indice d'extinction du métal.

Dans ce cas, la lame métallique est déposée sur un support en verre ou en quartz chimiquement nettoyé. Un faisceau de rayons lumineux monochromatiques se réfléchit sous incidence normale sur la face métallisée, à travers le support. En tenant compte des reflexions multiples dans la lame, et en appliquant la théorie classique basée sur les équations de Mawxell, on obtient une amplitude réfléchie d'expression complexe $\mathcal{A}' = \sqrt{\mathcal{R}'}\, e^{i\varphi'}$ dans laquelle $\mathcal{R}'$ est le facteur de réflexion de la lame et φ' la variation de phase quand on passe de la réflexion métallique à la réflexion sur le support nu.

Si pour un métal déterminé et pour différentes épaisseurs, on trace dans le plan complexe l'amplitude $\mathcal{A}'$ obtenue à partir des valeurs de $\mathcal{R}'$ et φ' données par différents auteurs dans des conditions expérimentales différentes, on reste surpris des divergences observées dans les résultats. Nous l'avons fait en particulier en ce qui concerne l'argent. La plupart des expériences se rapportent à des évaporations rapides, et toutes à des mesures dans l'air. Nous avons constaté avec M. David, que les propriétés optiques des mêmes lames d'argent mesurées sous vide, donnent encore des résultats différents des précédents [3].

Nous espérons que la méthode de détermination sous vide des propriétés des lames minces finira par s'imposer. C'est en tous cas la seule qui puisse permettre de déduire des expériences des constantes physiques dignes de ce nom. Dans ces conditions il est donc à prévoir qu'un grand nombre de résultats qu'on pouvait croire définitifs sont entièrement à reconsidérer.

Lettre reçue le 22 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] PERROT (M.), 19e Colloque International du C. N. R. S., Marseille, 1949.
[2] PERROT (M.) et ARCAIX (S.), *C. R. Acad. Sc.*, 1949, **229**, 1139.
[3] PERROT (M.) et DAVID (J. P.), 61e Colloque International du C. N. R. S., Alger, 1955 ; *J. Physique Rad.*, 1956, **17**, n° 4.

(1) Communication à la Société des Sciences d'Afrique du Nord, Séance du 2 janvier 1957.

II - ÉTUDE DE LAMES MÉTALLIQUES MINCES DE GALLIUM (1)

Par J. TORTOSA,
Laboratoire de Physique P. C. B.,
Faculté des Sciences, Alger.

Les résultats que j'indique ici ne sont relatifs qu'aux variations sous vide du facteur de réflexion $\mathcal{R}'$ côté support, de couches minces de Gallium en fonction de leur épaisseur.

Des travaux sont en cours qui concernent l'étude simultanée sous vide d'autres facteurs optiques.

1. **Technique expérimentale**. — Un montage optique déjà décrit (réf. [3], lettre précédente), permet les déterminations des facteurs de réflexions sous vide, et la comparaison à chaque instant du faisceau réfléchi par le métal côté verre, à celui qui est réfléchi par le support avant la projection, pour trois radiations du mercure. Un réglage auxiliaire de la tension d'alimentation de la lampe permet de maintenir le flux incident constant à 0,5% près. Un montage extérieur complémentaire est destiné à déterminer la valeur du facteur de réflexion de la lame prismatique avant métallisation et à contrôler la valeur finale du facteur de réflexion $\mathcal{R}'$ de la lame, immédiatement après sa sortie de vide, $\mathcal{R}'$ étant préalablement déterminé dans l'appareil à l'aide du premier montage, une fois la rentrée d'air faite et l'évolution de la lame terminée.

L'utilisation d'une nouvelle technique permettant des déterminations plus correctes des épaisseurs des dépôts métalliques nous a amené à effectuer des pro-

(1) Communication à la Société des Sciences de l'Afrique du Nord, Séance du 2 janvier 1957.

jections à débit constant. Pour cela on dispose d'une cellule de contrôle qui reçoit une partie de la lumière émise par le creuset ce qui permet de déceler, donc de corriger les variations du courant qui le traverse. Le débit de la projection ayant été réglé à une valeur constante, l'épaisseur e de la lame devient fonction linéaire du temps, on a donc la possibilité de connaître l'épaisseur à chaque instant. L'épaisseur finale est déterminée par pesée à la microbalance. On place le plus près possible de la lame prismatique, une lamelle couvre-objet de microscope, de grande surface ; cette lamelle est pesée avant et après la vaporisation. De l'augmentation de poids de la lamelle, on déduit « l'épaisseur équivalente e » de la lame métallique. La technique consistant à peser une lame relativement épaisse, de l'ordre de 20 mμ présente plusieurs avantages. Tout d'abord on évite ainsi les erreurs de pesée inhérentes à l'action particulière des gaz sur les lames les plus minces. D'autre part, l'erreur relative commise dans la pesée d'une lame épaisse est beaucoup plus faible que celle qu'on fait dans la pesée d'une lame très mince.

2. **Application de la méthode à la détermination des facteurs de réflexion du Gallium.** — Le Gallium utilisé possède un haut degré de pureté. Son point de fusion est de 29°75 et son point d'ébullition qui est de 2 000° C sous la pression atmosphérique, n'est plus que de 900° C sous 4.10^{-4} mm de Hg ce qui fait que sa vaporisation sous vide ne nécessite qu'une température de creuset peu élevée.

Nous avons mesuré $\mathcal{R}' = f(e)$ pour trois radiations du mercure. Dans la plupart des expériences réalisées, le débit de projection θ a été de l'ordre de 10 mμ à l'heure.

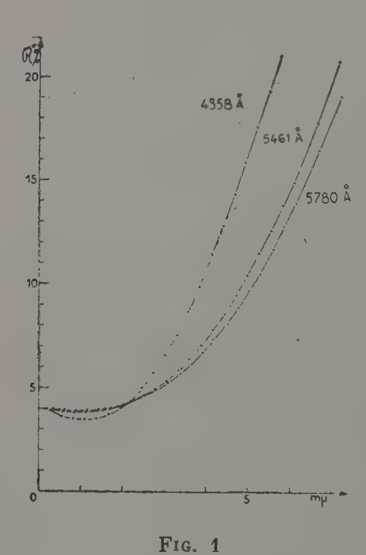


Fig. 1

La figure 1 donne les résultats des variations de $\mathcal{R}' = f(e)$ en limitant le tracé à un domaine où la méthode reste très correcte. Comme en réalité les mesures ont été prolongées jusqu'aux environs de 20 mμ, on peut considérer que dans ce cas e est connu avec une excellente précision (erreur inférieure à 5 %), précision qui est évidemment la même dans tout le domaine des épaisseurs.

La figure 2 donne l'allure des variations de $\mathcal{R}' = f(e)$ de la lame pour un domaine beaucoup plus grand (environ 50 mμ). Ce tracé a été effectué à l'aide d'une expérience où le débit a été maintenu relativement élevé, de l'ordre de 20 mμ à l'heure.

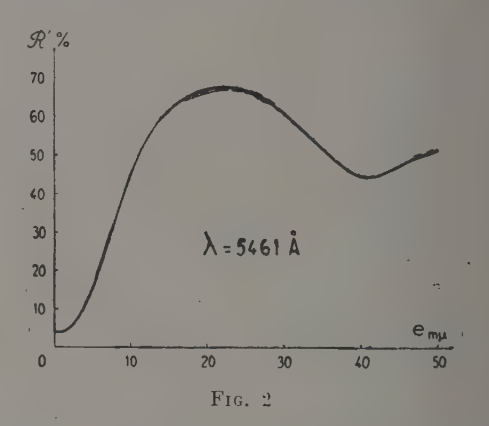


Fig. 2

Après la vaporisation, on suit les variations de $\mathcal{R}' = f(t)$ de la lame sous un vide de 10^{-6} mm de Hg environ, pendant un temps assez long. Cette variation est très faible. On fait alors croître la pression lentement jusqu'à 760 mm de Hg. Il se produit alors une variation assez importante, pouvant atteindre environ 20 % pour certaines lames. Cette variation est irréversible et semble donc provenir d'une modification chimique de la lame.

On peut noter d'autre part une variation réversible beaucoup plus faible lorsqu'on fait varier alternativement la pression.

Ces quelques remarques montrent le peu de crédit que l'on devrait accorder à des mesures de facteur de réflexion qui seraient effectuées dans l'air.

Lettre reçue le 22 février 1957.

EFFETS THERMOÉLECTRIQUES PRÉSENTÉS PAR CERTAINS OXYDES. ÉTUDE DE L'OXYDE CUIVRIQUE [1]

Par G. Péri, M. Perrot et J. Robert,
Laboratoire de Physique (P. C. B.)
Faculté des Sciences d'Alger.

Lors d'une précédente communication [2] nous avons exposé certains résultats relatifs à des éléments thermoélectriques particuliers.

Nous avons en particulier donné quelques résultats concernant des éléments Métal-Oxyde-Métal, sans adjonction d'humidité. Parmi ces éléments nous avions cité le cas de Pb/PbO_2/Pb, qui comme la plupart des oxydes secs que nous avions étudiés, présentait une

[1] Communication à la Société des Sciences d'Afrique du Nord, Séance du 2 janvier 1957.
[2] Séance du 7 juin 1955.

force électromotrice à électrode chaude positive. C'est le cas, outre PbO_2, pour les oxydes de zinc, aluminium, manganèse, magnésium, étain, fer que nous avons ultérieurement étudiés.

Nous avons en outre constaté que la polarité inverse se produit dans le cas de certains éléments secs comme NiO, Cu_2O, CuO. Ces éléments présentent en effet, sous l'action d'une différence de température entre leurs électrodes, une force électromotrice telle que l'électrode la plus chaude est négative. Nous donnons ici un aperçu des résultats obtenus avec l'élément Cu/CuO/Cu.

1. **Technique expérimentale**. — Les éléments étudiés ont, dans le cas de CuO, environ 1 cm² de section, l'oxyde en poudre ayant une épaisseur de l'ordre du 1/10 de mm. Les électrodes sont constituées par deux cylindres de cuivre, qui sont portés à des températures différentes θ_C et θ_F. Dans nos expériences, $\Delta\theta = \theta_C - \theta_F$ variait entre 0 et 350° C, dans un domaine de température compris entre 20 et 600° C. L'élément ainsi constitué est disposé dans une presse, entre un chauffage électrique qui permet d'élever la température de l'une des électrodes, et un dispositif de refroidissement par eau qui maintient la température de l'autre électrode à moins de 250° C.

Outre les appareils de mesure et d'enregistrement classiques, le dispositif de mesure comprend deux ponts de mesure de résistance, l'un en courant alternatif, l'autre en courant continu.

2. **Résultats**. — Nous avons d'abord étudié la variation entre 20 et 600° C de la résistance de CuO en fonction de la température. Pour cela, nous avons porté l'ensemble de l'élément à une même température et noté sa résistance en fonction de θ. La résistance diminue très rapidement d'une manière importante pour devenir très faible et presque constante à partir de 350° C (Cette température correspond à la valeur moyenne $\frac{\theta_C + \theta_F}{2}$ atteinte dans nos expériences). Traduite en $\text{Log}\, R = f(\theta)$, cette courbe semble bien vérifier dans sa plus grande partie, la loi des conductibilités en fonction de la température $\sigma = A\, e^{-\varepsilon/k\theta}$ admise par de nombreux auteurs pour les oxydes semi-conducteurs, dans un petit domaine de température. La résistance des éléments, est au cours de nos expériences chaque fois contrôlée, en courant alternatif d'une part, et en courant continu, en utilisant dans ce dernier cas, le courant fourni par l'élément lui-même.

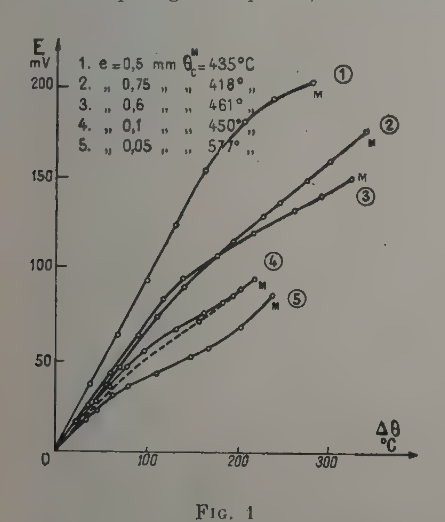


Fig. 1

Nous avons rassemblé sur la figure les résultats donnant la force électromotrice E en fonction de Δθ, pour des éléments d'épaisseur différentes.

Outre son influence sur E, l'épaisseur intervient évidemment sur la valeur de la résistance interne de l'élément, et de là, sur la valeur maximum du courant que l'élément est susceptible de débiter. Ceci conditionne la puissance W en fonction de Δθ pour un élément donné.

Parmi les paramètres qui peuvent modifier l'allure des courbes $E = f(\Delta\theta)$, il faut signaler les impuretés, qui même en très faibles proportions peuvent modifier la conductibilité de l'oxyde (l'oxyde que nous avons utilisé est un produit RP du commerce) ainsi que l'humidité et les gaz adsorbés par la poudre.

Nous donnons à titre d'exemple les valeurs obtenues pour l'un des éléments de la figure (n° 5) : $e = 0{,}05$ mm, $\theta_C = 535°$ C, $\theta_F = 237°$ C, $\Delta\theta = 298°$ C, $R_{\theta_C} = 0{,}13\ \Omega$, $E = 108$ mV, $I = 415$ mA/cm² (courant débité dans une résistance extérieure égale à celle de l'élément), $W = 22$ mW/cm².

Notons que l'élément revient à son état initial, c'est-à-dire que lorsqu'on annule la différence de température entre les électrodes, la force électromotrice s'annule en même temps. En inversant le sens de la différence de température on observe sensiblement les mêmes valeurs que précédemment.

Du point de vue qualitatif, il semble qu'on peut ramener ces phénomènes au cas des effets thermoélectriques de semi-conducteurs massifs. Les signes différents des forces électromotrices observées paraissent liés en effet à la nature de la conductibilité et il a été constaté que le pouvoir thermoélectrique métal/semi-conducteur change de signe lorsqu'on passe d'un semi-conducteur à conductibilité n à un semi-conducteur à conductibilité p. Néanmoins, dans le cas de nos éléments, les phénomènes sont compliqués par le fait que nous ne sommes pas en présence d'un cristal semi conducteur, ou d'un échantillon massif, mais d'une poudre formée de grains qui possèdent une structure propre. Il est certain que cette poudre intervient par sa structure dans le mécanisme de la conductibilité, et qu'il faut tenir compte des contacts multiples et du passage du courant de grain à grain. De plus, les propriétés adsorbantes de la poudre jouent un rôle dont il est nécessaire de préciser au moins les limites.

Lettre reçue le 22 février 1957.

BIBLIOGRAPHIE

Perrot (M.) et Péri (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 537.
Perrot (M.), Péri (G.) et Robert (J.), Communication au World Symposium on Solar Energy, Tuscon (U. S. A.), novembre 1956 ; Arch. Orig. C. N. R. S., 1956, 354.
Perrot (M.), Péri (G.), Robert (J.), Tortosa (J.) et Sauze (A.), *C. R. Acad. Sc.*, 1956, **242**, 2519.

SÉPARATION DU Ra*D* ET DU Ra*E* PAR ÉVAPORATION SOUS VIDE DES OXYDES OBTENUS PAR DÉPOT ANODIQUE

Par MM. Jean Tousset et André Moussa,
Institut de Physique Atomique de Lyon.

La séparation électrochimique du Ra*D* par dépôt anodique à partir d'une solution nitrique de cet élément en équilibre avec ses descendants ne donne pas les résultats escomptés, le Ra*E* (Bi) se trouvant entraîné en grande partie avec le Ra*D*. Une séparation très nette peut néanmoins être obtenue par évaporation sous vide de ce dépôt d'oxydes, à une température assez basse.

La possibilité d'une telle opération nous fut suggérée par les résultats de deux essais préliminaires effectués avec PbO_2 et Bi_2O_3 inactifs, dans les conditions suivantes : une petite gouttière de platine est disposée dans un système d'évaporation sous vide. La mesure des températures par couple thermoélectrique étant difficile, nous avons procédé à un étalonnage à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament pour les températures supérieures à 1 000 °C. Nous avons ensuite extrapolé, pour les basses températures, en mesurant la tension et l'intensité et en supposant la résistance ohimique fonction linéaire de la température. Nous connaissons ainsi approximativement la température de la gouttière en cours d'évaporation. Bi_2O_3 brunit et se décompose vers 900-920 °C, et le métal s'évapore. PbO_2 semble se décomposer beaucoup plus vite, la jauge Penning indique un dégagement gazeux dès 360° environ, mais il n'y a de dépôt visible sur une plaque de verre située au-dessus de la gouttière que vers 800-810°. Dans les deux cas, le vide est de 0,1 micron de Hg. Les données de la littérature que nous avons pu trouver à ce sujet [1] sont trop contradictoires pour confirmer ces résultats.

Pour l'obtention d'une source de Ra*D*, nous disposons une gouttière exactement semblable à la précédente, pouvant recevoir 0,2 cm³ environ de solution, dans un circuit comprenant un potentiomètre, une batterie de 4 volts et une petite cathode de platine qui peut s'abaisser mécaniquement jusqu'au contact avec l'électrolyte. Ce dernier est constitué par une solution nitrique 0, 1 *N* de nitrate de Pb + Ra*D*. Le courant est maintenu autour de 0,5 mA pendant une dixaine d'heures. La gouttière brunit très légèrement ; en fin d'opération, elle est lavée avec quelques dizièmes de centimètre cube d'eau bidistillée. Un compteur GM dont la fenêtre interdit le passage des électrons du Ra*D* donne une idée de l'activité obtenue par comptage des électrons du Ra*E*.

On installe ensuite la gouttière dans l'appareil d'évaporation sous vide. Au-dessus, à moins d'un centimètre, est placée une fine membrane de formvar aluminé sous-tendue par un anneau d'aluminium et supportée par un cache de métal délimitant la surface à activer. La gouttière est alors portée, le vide étant de 0,1 micron de Hg, à une température de 800°C environ pendant 4 à 5 secondes. La source sur formvar ainsi obtenue est mesurée au compteur GM précédent pendant la croissance du Ra*E*. L'activité due au Ra*E* au début est très faible, elle croît avec le temps suivant la courbe de croissance du Ra*E*. Les conditions d'évaporation n'étant pas parfaitement reproductibles d'une expérience à l'autre, la séparation obtenue est quelque peu variable ; la proportion initiale de Ra*E* peut ne pas dépasser 4 %.

Lettre reçue le 16 mars 1957.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Pascal (P.), Traité de Chimie Minérale, vol. 4.

INFORMATION

Congrès sur le magnétisme et les substances magnétiques. — Le congrès, organisé par l'American Institute of Electrical Engineers, en coopération avec l'American Physical Society, l'American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, l'Institute of Radio Engineers et l'U. S. Office of Naval Research, se tiendra à Washington, D. C., U. S. A., les 18, 19 et 20 novembre 1957. Les auteurs doivent fournir les titres des communications proposées pour le 1er juillet et les résumés pour le 15 août. Pour tous renseignements, s'adresser à M. L. R. Maxwell, U. S. Naval Ordnance Laboratory, White Oak, Silver Spring, Maryland, U. S. A.

RÉSUMÉS DES ARTICLES

Propriétés thermoélectriques et thermiques des semi-conducteurs, par A. JOFFE, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Léningrad (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 209). — La théorie montre que le rendement d'un couple thermo-électrique dépend du rapport de la conductibilité électrique à la conductibilité thermique des constituants et permet d'évaluer l'influence de certaines impuretés sur ces conductibilités.

On prévoit ainsi que l'utilisation des semi-conducteurs doit être préférable à celle des métaux pour la réalisation de piles thermoélectriques et, inversement, d'éléments chauffants et réfrigérants.

Les expériences faites à l'Institut de Physique de Léningrad sur le sulfure et le tellure de plomb, les tellures de bismuth et d'antimoine, etc..., additionnés ou non de sélénium, confirment ces prévisions.

Les thermoéléments réalisés permettent déjà des applications intéressantes et pourraient fournir un des meilleurs procédés d'utilisation directe de l'énergie solaire.

Modèles pour les divers types de pièges dans le sulfure de zinc phosphorescent. Libération thermique et optique des électrons piégés, par Daniel CURIE, Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 214). — Les modèles suivants sont proposés et il a été possible d'en calculer numériquement les énergies d'activation thermique E et les seuils de stimulation par I. R. $h\nu$:

a) « Atome hydrogénoïde » pour les pièges les moins profonds ($E = 0{,}30$ eV). L'électron capté graviterait autour d'une charge $+\ \varepsilon$ substitutionnelle.

b) « Molécule hydrogénoïde » pour les pièges les plus profonds ($E = 0{,}5$ à $0{,}8$ eV). Lorsque la charge $+\ \varepsilon$ précédente serait associée à un centre luminogène, l'électron capté graviterait autour de l'ensemble comme dans la molécule H_2^+. L'hypothèse de l'association en position du 1er, 2e, 3e, etc... voisins conduit aux différents groupes de pièges profonds observés dans ZnS(Cu) blende et wurtzite. En particulier, l'on rend compte de la longue persistance visible de la wurtzite comparée à celle de la blende.

Covariance relativiste à la base de la mécanique quantique. III. Adaptation à notre formalisme [4] de la théorie de Von Neumann [7]. Le problème de l'irréversibilité macroscopique, par M. O. COSTA DE BEAUREGARD, Institut Henri-Poincaré, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 223). — Notre définition invariante relativiste et conservative du produit scalaire hermitien permet de faire disparaître la dissymétrie entre espace et temps du formalisme des collectifs de Von Neumann. Récapitulation de cette théorie suivant notre langage. Le double aspect du théorème d'irréversibilité de Von Neumann : équivalence entre les principes macroscopiques des ondes retardées et de l'entropie croissante. Sur l'interprétation de ce double principe : introduction simultanée du langage minkowskien et de la notion d'information.

L'individualisation de la matière dans les phénomènes de diffusion, par Charles BORY, Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Poitiers. École Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 228). — La théorie moléculaire de Maxwell de la viscosité et de la conductibilité thermique des gaz suppose un milieu discontinu. En vue d'étendre cette théorie aux écoulements turbulents, nous la traduisons dans le langage et dans l'image d'une structure continue du fluide. Il faut pour cela introduire une nouvelle catégorie de transformations de l'espace géométrique que nous avons désignées du nom de transformations diffuses. Il s'introduit ainsi une fonction qui doit vérifier une certaine équation intégrale du fait que la marche de la matière qui s'écoule peut être suivie dans le temps. Cette même équation intégrale se retrouve pour la fonction de répartition même lorsque, abandonnant l'idée de structure continue, on considère le fluide comme constitué de granules. Nous posons alors la question du sens que pourrait avoir une fonction de répartition qui ne vérifierait pas l'équation intégrale : ce qui évolue ne serait pas alors individualisable. L'idée de l'impossibilité de l'individualisation en certaines circonstances apparaît ainsi à la suite de considérations complètement différentes de celles qui lui ont donné naissance.

ABSTRACTS OF THE PAPERS

Relativistic covariance on the basis of Quantum mechanics. III. Adaptation of Von Neumann's theory to our formalism. The problem of macroscopic irreversibility, by O. Costa de Beauregard, Institut Henri-Poincaré, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 223). — The author's invariant and conservative definition of the Hermitian scalar product is able to suppress the dissymmetry between space and time in Von Neumann's collective formalism. Summary of this theory in the author's form. The double aspect of Von Neumann's irreversibility theorem : equivalence between the two macroscopic principles of retarded waves and increasing entropy. Remarks on the physical interpretation of this twofold principle : simultaneous introduction of Minkowski's conceptions and of the cybernetic notion of information.

Individualization of matter in diffusion phenomena, by Charles Bory, École Supérieure de Mécanique et d'Aéronautique, Faculté des Sciences de Poitiers (*J. Physique Rad.*, 1957 **18**, 228). — Maxwell's molecular theory of the viscosity and thermal conductivity of a gas supposes a discontinuous medium. To extend this theory to turbulent flow, we translate it into the terms and the ideas of a continuous fluid structure. For this, a new class of geometrical transformations, called " diffuse transformations ", must be introduced. A function is introduced, which must verify a certain integral equation, because the motion of flowing matter can be followed in terms of time. The same integral equation is again found for the repartition function, even when the idea of continuous structure is given up, and the fluid considered as constituted of particles. We study the meaning of a repartition function not verifying the integral equation : what evolve would not, in this case, be individualizable. The idea of the impossibility of individualization in some circumstances is thus derived from considerations quite different from the usual ones.

Thermoelectric and thermal properties of semiconductors, by A. Joffe, Académie des Sciences de l'U. R. S. S., Leningrad (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 209). — Theory shows that the efficiency of a thermocouple depends on the ratio $\sigma/\varkappa$ between electrical (σ) and thermal ($\varkappa$) conductivity of the components, and allows the estimation of the effect of impurities. It follows that semiconductors are to be preferred to metals for the construction of thermopiles, and, conversely, heating and cooling elements

Experimental results obtained in the Physical Institute of Leningrad on lead telluride and sulphide, on bismuth and antimony telluride, with or without addition of selenium, corroborate these views.

The thermocouples constructed allow already some interesting applications and could provide one of the best means for the direct utilization of solar energy.

Proposed models for traps in ZnS Phosphors ; Thermal and Optical Activation, by D. Curie, Laboratoire de Luminescence, Faculté des Sciences, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 214). — The following models are described and their thermal (E) and optical ($h\nu$) activation energies have been derived :

a) " Hydrogen-like atom model " for shallow traps ($E = 0{,}3$ eV). The trapped electron is assumed to remain in the field of a substitutional charge $+ \varepsilon$.

b) " Hydrogen-like molecule-ion model " for the deep traps ($E = 0{,}5$-$0{,}8$ eV). When two substitutional charges $+ \varepsilon$ are associated in pairs of nearest neighours, second neighbours etc..., traps are obtained, the theoretical depths of which are the same as the experimental depths observed on both hexagonal and cubic ZnS(Cu).

Schéma de niveaux de $^{185}_{75}$Re, par Nadine Marty et Michel Vergnes, Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires du Collège de France (*J. Physique Rad.*, 1957, **81**, 233). — On détermine le schéma des niveaux de $^{185}_{75}$Re atteints (sauf le niveau à 285 MeV) dans la désintégration par capture électronique de $^{185}_{76}$Os. D'après le spectre des électrons de conversion, des rayonnements γ, et l'étude des coïncidences $\gamma\gamma$, on confirme l'existence des γ de 125, 592 et 718 keV. D'après leur coefficient de conversion on assigne aux photons de 646, 718 et 877 keV la nature de E_2 (+ M_1), M_1 et E_2 conduisant pour ^{185}Re aux niveaux : fondamental (5/2 5/2 +), 125 keV (5/2 7/2 +), 285 keV (5/2 9/2 +), 646 keV (3/2 3/2 +), 718 keV (3/2 5/2 +), 817 keV (1/2 1/2 +).

Étude, par la méthode de la plaque photographique, des ions Li accélérés, par J. P. Lonchamp, Laboratoire de Physique Corpusculaire à Strasbourg (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 239). — Les particules provenant de la réaction du Be bombardé par des α de 375 MeV sont triées magnétiquement et reçues dans des émulsions nucléaires placées à différentes valeurs de $H\rho$. Le groupe $^7_3$Li est identifiable, son énergie est déduite de celle des protons de même $H\rho$. Six points de la courbe parcours-énergie de ^{7}Li sont ainsi déterminés. Le passage de la courbe des protons à celle de Li peut se faire en introduisant une constante corrective C dont la valeur est mesurée. L'état de charge de $^7_3$Li est mesuré à 25 MeV et 9 MeV.

On propose finalement une relation parcours-énergie pour les ions Li valable pour une émulsion Ilford C_2.

L'élasticité du milieu cristallin. I. L'énergie potentielle d'un cristal et les constantes de rappel atomiques, par Jean Laval, Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 260). — Une première étude est consacrée à la variation des constantes de rappel atomique avec la dilatation thermique du milieu cristallin. Puis, après avoir reconnu que l'énergie potentielle d'un cristal ne se réduit pas à une somme d'énergies biatomiques (entre les atomes deux à deux), mais s'exprime par une série comportant au moins des énergies triatomiques non négligeables, on définit les propriétés des forces de rappel que les atomes exercent les uns sur les autres. Les constantes de rappel entre deux atomes forment un tenseur symétrique. En conséquence, l'énergie potentielle des oscillations atomiques et l'énergie nécessaire pour produire une déformation statique s'expriment par une forme quadratique des déplacements relatifs des atomes. Ensuite est définie une relation fondamentale qui lie les constantes de rappel et les translations du milieu cristallin. Enfin, on examine une autre relation entre les mêmes constantes et les mêmes translations, établie par Max Born. Elle est analysable en relations élémentaires, satisfaites seulement par un champ de forces centrales. Mais les forces de cohésion entre les atomes du milieu cristallin ne sont pas centrales.

Les centres colorés dans les halogénures alcalins, par Daniel Saint-James (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 260). — L'essentiel des résultats expérimentaux concernant les centres colorés est résumé et exposé au cours de cet article. De larges emprunts ont été faits à l'article de F. Seitz [1], et sont complétés à partir des publications postérieures à 1954. On discute les divers modèles proposés pour rendre compte des observations expérimentales et on tente de dégager quels sont les modèles qui peuvent être considérés comme acquis. Un certain nombre de calculs théoriques, portant en général sur les centres F, sont également envisagés.

The elasticity of the cristalline medium. I. Potential energy of a crystal and interatomic forces constants, by J. LAVAL, Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 00). — A first study concerns the variation of interatomic force constants with the thermal expansion of the cristalline medium. Then, after acknowledging that the potentiel energy of a crystal cannot be reduced to a sum of biatomic energies (that is between atoms in pairs), but expresses by a serie including not negligeable triatomic energies at least, we define the properties of the forces which atoms expert upon one another. The interatomic force constants between two atoms form a symmetrical tensor. Consequently the potential energy of the atomic oscillations and the energy necessary to produce a static deformation express into a quadratic form of the relative displacements of the atoms. Afterwards we define a fundamental relation which connects the interatomic force constants to the translations of the cristalline medium. Finally we examine another relation between the same constants and the same translations, established by Max Born. It may be analyzed in elementary relations, only satisfied by a field of central forces. But the cohesion forces between the atoms of the cristalline medium are not central.

Colours centers in alkali halides, by Daniel SAINT-JAMES, Commissariat à l'Énergie Atomique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 260). — The main experimental results in the field of colour centers are summarized and described in this paper. Large use has been made of a paper by F. Seitz, which is supplemented from publications after 1954. Different kinds of models have been proposed to account for the experimental observations ; they are discussed here, and an attempt is made to separate out those which could be definitely adopted. A certain number of theoretical calculations, generally about *F* centers, are summarized.

Level scheme of ^{185}Re, by N. Marty and M. VERGNES, Laboratoire de Physique et Chimie Nucléaires, Collège de France, Paris (*J. Physique Rad.*, 195 7,**18**, 233). — The level scheme of ^{185}Re formed by electron capture from ^{185}Os is studied. From the conversion-electron spectrum, the γ rays and $\gamma\gamma$ coincidences, the existence of γ rays of 125, 592 are 718 keV are confirmed. From their conversion coefficients the 646, 718 and 877 keV γ rays are stated to be respectively $E_2(+ M_1)$, M_1 and E_2 transitions. Levels at 0, 125, 646, 718, 877 keV are given the assignments (5/2 5/2 +) (5/2 7/2 +) (3/2 3/2 +) (3/2 5/2 +) (1/2 1/2 +).

A study of accelerated Li ions by the nuclear plate method, by J. P. LONCHAMP, Laboratoire de Physique Corpusculaire, Strasbourg (*J. Physique Rad.*, 1957, **18**, 239). — Particles from a Be target bombarded by 375 MeV α-particles are selected by a magnetic field and detected by nuclear emulsions at different values of Hρ. The ^{7}Li group is identifiable, and its energy was deduced from the energy of protons of the same momenta. Six points of the Range-Energy curve of ^{7}Li were measured. The transformation of the proton-curve to the Li curve can be made by means of a range correction. The charge of ^{7}Li is given at 25 MeV and 9 MeV. A Range-Energy curve is finally proposed for Li ions in Ilford C_2 nuclear plates.

Le Gérant : MAURICE BLONDIN. — Dépôt légal : 2ᵉ trim. 1957. — Imp. TAFFIN-LEFORT, à Lille (France).